PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-203810

(43) Date of publication of application: 05.08.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/30 CO8F 12/26 CO8F 20/34 CO8J CO9D CO9D133/14 C09D179/00 GO2B 1/1335 9/00 G09F

(21)Application number: 08-011892

26.01.1996

(71)Applicant : KONICA CORP

(72)Inventor: KOBAYASHI TORU

MORITA NAOKO NAGAYASU KOICHI

(54) PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE AND POLARIZING PLATE

(57)Abstract:

(22)Date of filing:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protective film for a polarizing plate which is less in loss, high in an yield and low in a cost by attaining the compatibility of flawing resistance with an antistatic property and the polarizing plate formed by using this film.

SOLUTION: This protective film and polarizing plate have antistatic layers contg. ionomer conductive polymers and hydrophobic binders or the antistatic layers contg. quaternary ammonium cation conductive polymers having polymer molecule crosslinking on one surface of transparent plastic films, have cured film layers formed by irradiating the layers contg. UV curing resin compsn. with UV rays to cure the compsn. on these antistatic layers and have easily adhesive layers contg. hydrophilic polymers on the other surfaces or PVA hydrophilic layers on these easily adhesive layers. The protective film for the polarizing plate is used for the polarizing plate used for a liquid crystal display device panel, by which the low-loss and inexpensive polarizing plate substantially free from rubbing flaws and pickup of dust is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3619915

[Date of registration]

26.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The protection film for polarizing plates characterized by having the antistatic layer which contains an ionene conductive polymer and a hydrophobic binder in one field of the front face of transparent plastic film, and having the hardening coat layer which the layer which contains an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays.

[Claim 2] The protection film for polarizing plates according to claim 1 characterized by having the easy-bonding layer which contains a hydrophilic polymer in other fields of this bright film.

[Claim 3] The protection film for polarizing plates according to claim 2 characterized by having a PVA system hydrophilic-property layer on this easy-bonding layer.

[Claim 4] Claim 1 characterized by ****(ing) each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer, without rolling round the middle in a spreading process, the protection film for polarizing plates according to claim 2 or 3.

[Claim 5] The protection film for polarizing plates according to claim 4 characterized by ****(ing) each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer, without rolling round the middle in the spreading process following film production of transparent plastic film. [Claim 6] The polarizing plate characterized by having the protection film for polarizing plates which has the antistatic layer which contains an ionene conductive polymer and a hydrophobic binder in one field of the front face of transparent plastic film, and has the hardening coat layer which the layer which contains an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays to one side or both sides of a polarizing element film.

[Claim 7] It has the antistatic layer which contains an ionene conductive polymer and a hydrophobic binder in one field of the front face of transparent plastic film. It has the hardening coat layer which the layer which contains an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays. The polarizing plate with which the protection film for polarizing plates which has a PVA system hydrophilic-property layer on the easy-bonding layer which contains a hydrophilic polymer in other fields of this transparence plastic film, or this easy-bonding layer is characterized by having this easy-bonding layer or this PVA system hydrophilic-property layer in contact with one side or both sides of a deviation component film.

[Claim 8] The polarizing plate according to claim 7 with which the protection film for polarizing plates by which each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer is ****(ed), without rolling round the middle in a spreading process is characterized by having this easy-bonding layer or this PVA system hydrophilic-property layer in contact with one side or both sides of a deviation component film.

[Claim 9] The polarizing plate according to claim 7 or 8 characterized by ****(ing) each class of this antistatic layer, this hardening coat layer, this easy-bonding layer, and/or this PVA system hydrophilic-property layer, without rolling round the middle in the spreading process following film production of transparent plastic film.

[Claim 10] The protection film for polarizing plates characterized by having an antistatic layer containing the 4th class ammonium cation conductive polymer which has polymer intermolecular bridge formation in one field of the front face of transparent plastic film, and having the hardening coat layer which the layer which contains an ultraviolet-rays hardening resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays.

[Claim 11] this -- the protection film for polarizing plates according to claim 10 characterized by having the easy-bonding layer which contains a hydrophilic polymer in other fields of transparent plastic film.

[Claim 12] The protection film for polarizing plates according to claim 10 characterized by having a PVA system hydrophilic-property layer on this easy-bonding layer.

[Claim 13] Claim 10 characterized by ****(ing) each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer, without rolling round the middle in a spreading process, the protection film for polarizing plates according to claim 11 or 12.

[Claim 14] The protection film for polarizing plates according to claim 13 characterized by ****(ing) each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer, without rolling round the middle in the spreading process following film production of transparent plastic film.

[Claim 15] The polarizing plate characterized by to have the protection film for polarizing plates which has an antistatic layer containing the 4th class ammonium cation conductive polymer which has polymer intermolecular bridge formation in one field of the front face of transparent plastic film, and has the hardening coat layer which the layer which contains an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays to one side or both sides of a polarizing element film.

[Claim 16] It has an antistatic layer containing the 4th class ammonium cation conductive polymer which has polymer intermolecular bridge formation in one field of the front face of transparent plastic film. It has the hardening coat layer which the

layer which contains an ultraviolet-rays hardening resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays. The polarizing plate with which the protection film for polarizing plates which has a PVA system hydrophilic-property layer on the easy-bonding layer which contains a hydrophilic polymer in other fields of this bright film, or this easy-bonding layer is characterized by having this easy-bonding layer or this PVA system hydrophilic-property layer in contact with one side or both sides of a deviation component film.

[Claim 17] The polarizing plate according to claim 16 with which the protection film for polarizing plates by which each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer is ****(ed), without rolling round the middle in a spreading process is characterized by having this easy-bonding layer or this PVA system hydrophilic-property layer in contact with one side or both sides of a deviation component film.

[Claim 18] The polarizing plate according to claim 16 or 17 characterized by ****(ing) each class of this antistatic layer, this hardening coat layer and this easy-bonding layer or this easy-bonding layer, and this PVA system hydrophilic-property layer, without rolling round the middle in the spreading process following film production of transparent plastic film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the polarizing plate which the protection film for polarizing plates and this protection film for polarizing plates which are used for the polarizing plate of the liquid crystal display which antistatic nature, abrasion-proof nature, and easy adhesiveness gave in detail have to one side or both sides of a deviation component film about the protection film for polarizing plates used for the polarizing plate of a liquid crystal display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various displays, such as a word processor, a personal computer, television, or instruments, let the transparence protective group boards, such as glass and a plastic sheet, pass for the front face, and vision information, such as an alphabetic character and a graphic form, is observed. Moreover, recently, many of displays of the above-mentioned equipment are becoming a liquid crystal display. In order to display a liquid crystal image as a signal, two polarizing plates are used for the liquid crystal display. The polarizing plate consists of a protection film for polarizing plates which protects the polarizing element film and this deviation component film to which the extension orientation of the polyvinyl alcohol (it omits Following PVA) system film which made iodine and/or dichromatic dye adsorb and made them usually dye was made to carry out in the fixed direction.

[0003] The protection film for polarizing plates means the transparent plastic film complex with which various functions in which the polarizing plate made into both sides of a polarizing element film by transparent plastic film pasting up is protected were added.

[0004] Such above-mentioned transparency plastic film of the front face of a polarizing plate had faults — that a blemish generally tends to be attached, that static electricity tends to occur, and a chemical is easy to be committed. When it set like the assembler of a polarizing plate or a liquid crystal display and the above-mentioned fault happened, also after the yield's falling and becoming a product, these faults had high possibility of happening and were not desirable from the point of the dependability of goods. [of possibility] For example, incorrect actuation of the liquid crystal display produced according to the static electricity failure had become a defect fatal as goods.

[0005] By the way, the protection film of the abrasion-proof nature which prepared the hardening paint film which consists of ultraviolet-rays hardenability resin in the front face of the cellulose triacetate film as transparent plastic film of the protection film for polarizing plates is indicated by JP,5-162261,A.

[0006] In order to prevent the static electricity failure like the above, for example, it formed in the front face of a protection film the antistatic coating layer which blended conductive fillers, such as carbon black, there were some which aimed at electrification prevention using the coating which the approach of JP,6-51122,A is proposed and contains the surfactant of an ion complex mold.

[0007] However, the conductive filler could be seen as a foreign matter, the Hayes value of a coat went up, transparency fell and some which formed the antistatic layer with the antistatic coating which blended the above-mentioned conductive filler had the fault that the value as goods was spoiled. Moreover, the surface resistivity tended to act on environments, such as humidity, and the thing using the surfactant of an ion complex mold had the problem that endurance was missing.

[0008] Although the antistatic agent of various ionicity high molecular compounds was indicated by JP,6-123806,A, most resistance over an abrasion was not seen.

[0009] Since there were not almost abrasion-proof nature and the antistatic effectiveness in the conventional protection film for polarizing plates, the abrasion was attached in process of processing, that dust adheres etc. caused increase of a loss, and there was a possibility that it might be connected with a defective product. For this reason, the temporary protection film was temporarily pasted up on each front face of the protection film for polarizing plates, and that film was used at the time of the next processing, having exfoliated. Electrification occurred at the time of this exfoliation, another dust adhered, and it was a problem. [0010] Moreover, in the application of these polarizing plates, in order to demonstrate high dependability and endurance under [various] an environment, a polarizing element film is required of a firm adhesive property between transparent plastic film. When pasting up the cellulose triacetate (it abbreviates to a TAC film below) as plastic film with a polarizing element film and building a polarizing plate as an approach of raising this adhesive property, alkali saponification processing was carried out, the front face of a TAC film was hydrophilic-property-ized, and the method of making the polarizing element film with which PVA system adhesion liquid was applied to both sides rival, and pasting it up was performed conventionally. However, this approach of saponifying carries out long duration immersion of the TAC film at 5% or more of sodium-hydroxide water solution, and saponification processing liquid is an elevated temperature. Since it is high-concentration lye, the insurance on an activity, and in processing of used liquid, are not desirable from standpoints, such as environmental insurance or cost. Moreover, the plasticizer carried out bleed out to the front face of the processed TAC film, the product was soiled and there was also a possibility of Hayes having become high and lowering quality by processing.

[0011] To adhesion with a polarizing element film, it is supposed that the saponification processing made into the insurance top or the environment top problem by painting JP,6-94915,A or a hydrophilic high molecular compound with an adhesive property sufficient in addition to this will be avoidable.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although it is the antistatic engine performance, it is abrasion-proof nature as a main function required of the protection film for polarizing plates like the above and it is a firm adhesive property, ******, and chemical resistance, the present condition is that there are still no protection film for polarizing plates and polarizing plate which have these in coincidence.

[0013] Moreover, in order to give a functional layer to the protection film for polarizing plates conventionally Since the manufacturer of transparent plastic film, the manufacturer, or the middle manufacturer of a polarizing plate had given separately various kinds of above-mentioned functional layers, By manufacturing in somewhere else [processes / there are many processes and], conveying to somewhere else, or carrying out The blemish was attached, or dust adhered, or the yield of the protection film for polarizing plates was bad, the loss became large, cost became very high according to various processes, and a cost cut of the protection film for polarizing plates was desired.

[0014] This invention uses as an offer plug the protection film for polarizing plates and polarizing plate possessing these properties which were new and excellent, and it is still lower cost, and its yield is good and it uses a durable stable thing as an offer plug.

[0015] The purpose of this invention is to offer the protection film for polarizing plates which has the outstanding antistatic nature and abrasion-proof nature in coincidence.

[0016] The second purpose is to offer the protection film for polarizing plates which has antistatic nature and abrasion-proof nature excellent in one side of the protection film for polarizing plates, and has in coincidence the adhesive property which was excellent in another field to the polarizing element film.

[0017] In case the third purpose produces transparent plastic film, it is to provide the field of one of these with an antistatic layer, an abrasion-proof layer, and the protection film for polarizing plates that make a PVA system hydrophilic-property layer give again if needed, and it depends for the easy-bonding layer for a polarizing element film, and is cheap to another field, and whose yield is more good, and was more excellent in spreading nature.

[0018] The fourth purpose has an antistatic layer and an abrasion-proof layer in one field of transparent plastic film, and is to offer the polarizing plate by which stuck the protection film for polarizing plates with a PVA hydrophilic-property layer for the easy-bonding layer for a polarizing element film, and it was made through the easy-bonding layer or the PVA system hydrophilic-property layer to one side or both sides of a polarizing element film in another field again if needed.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In the present condition, the protection film for polarizing plates or polarizing plate which had and had an antistatic layer and abrasion-proof **** is not found in reference or a commercial scene. Then, this invention persons first examined the protection film for polarizing plates and polarizing plate which have antistatic nature and abrasion-proof nature in coincidence. However, it was not able to be made compatible although it was going to give own abrasion-proof nature of an antistatic layer. Then, the attempt which carries out multistory spreading of the abrasion-proof **** was performed on the antistatic layer. Consequently, it did not go very much well [in case the upper layer is painted, an antistatic layer is disturbed, or the spreading nature of abrasion-proof **** is bad, and the adhesive property of the antistatic layer by which multistory was carried out, or abrasion-proof **** is bad, and].

[0020] Wholeheartedly, as a result of examination, first, this invention persons decided the hardening coat layer hardened by the UV irradiation of an ultraviolet-rays hardenability resin constituent spreading layer as abrasion-proof **** as best thing, and chose the antistatic agent and antistatic layer suitable for this. It found out that the layer of the mixture of an ionene conductive polymer and a hydrophobic binder could not be easily influenced by the above-mentioned ultraviolet-rays hardenability resin constituent as a result. It turned out only by the ionene conductive polymer that it is not [the effect of the above-mentioned upper layer, and that it is easy to be influenced of the ambient atmosphere of the external world] suitable for this invention.

[0021] Furthermore, by considering as the antistatic layer containing the 4th class ammonium cation conductive polymer which has polymer intermolecular bridge formation of the cation system polymer containing an ionene conductive polymer (it may be called an ionene polymer below) also showed that this invention persons could solve said problem.

[0022] Thus, it succeeded in obtaining the protection film for polarizing plates and polarizing plate which combine antistatic nature and abrasion-proof nature. However, although the reason an ionene conductive polymer, a hydrophobic binder, or the 4th class ammonium cation conductive polymer that has polymer intermolecular bridge formation is useful to this invention is not certain this invention persons in the case of an ionene conductive polymer It has the stability by there being compatibility with the structure moderate in a hydrophobic binder which has the 4th class ammonium in a polymer straight chain. The ** in which an ionene conductive polymer does not receive effect when ultraviolet-rays hardenability resin constituent liquid is applied on it, It is thought that good spreading nature or a good adhesive property will be given. In the case of the 4th class ammonium bridge formation cation polymer By the 4th class ammonium cationic conductive polymer's serving as fine graininess, condensing this crosslinked polymer after spreading mutually well moreover, and taking still more stable structure by the structure of cross linkage I think that it is stabilizing, without being disturbed to spreading of ultraviolet-rays hardenability resin constituent coating liquid. However, this invention is not bound by this guess.

[0023] Ultraviolet-rays hardenability resin after applying ultraviolet-rays hardenability resin constituent coating liquid on a film is irradiated. Moreover, a hardening coat layer Although it turned out that the film which has this hardening coat layer is immersed in alkali saponification processing liquid, it can saponify and the film plane of the field of a hardening coat layer and the opposite side can be hydrophilic-property-ized in order to have chemical resistance and to be equal also to said alkali saponification processing It is more desirable to avoid such an approach, in order to have to carry out under the aforementioned troublesome facility and an environment for performing alkali treatment. Then, in this invention, it succeeded in obtaining the protection film for polarizing plates and polarizing plate which will take the approach of preparing the easy-bonding layer which has a hydrophilic polymer in a TAC side as it is, and have the outstanding complex various properties.

[0024] this invention persons were able to attain the above-mentioned purpose by the following. namely,: -- (b) -- to transparent one field of the front face of plastic film The antistatic layer containing the ionene conductive polymer shown by the following general formula (I), a general formula (II), a general formula (III), the general formula (IV) and the general formula (V), (less or equal general formula (I), or the general formula (it may express like V)) and the hydrophobic binder like the following is painted.

It attained painting the layer containing an ultraviolet-rays hardenability resin constituent and obtaining the protection film for polarizing plates continuously on this antistatic layer by considering as the hardening coat layer which this layer is irradiated [layer] and makes it come to harden ultraviolet rays.

[0025] (b), without [without it rolls round on the way at a spreading process, or] rolling round the middle within a continuous process until it produces and rolls round transparent plastic film The antistatic layer containing the ionene conductive polymer shown by the following general formula (I) thru/or the general formula (V) and the hydrophobic binder like the following is painted. After painting an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer, ultraviolet rays are irradiated at this layer. A hardening layer and nothing, this -- by painting the easy-bonding layer which has a hydrophilic polymer on the field of transparent another side of plastic film, and painting a PVA system hydrophilic-property layer on it on this easy-bonding layer further if needed The protection film for polarizing plates which does not need another cheaper temporary protection film with more sufficient yield and by which spreading nature was stabilized further more was able to be obtained.

[0026] (c) It has an antistatic layer containing the ionene conductive polymer and hydrophobic binder which are shown in one field of the front face of transparent plastic film by the following general formula (I) thru/or (V). It has the hardening coat layer which the layer which contains an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer is irradiated [layer], and makes it come to harden ultraviolet rays. The protection film for polarizing plates which has a PVA system hydrophilic-property layer for pasting up a deviation component film on the easy-bonding layer which contains a hydrophilic polymer in other fields of this bright film, or this easy-bonding layer It attained obtaining a polarizing plate by sticking and making it unite with one side or both sides of a deviation component film through the easy-bonding layer or PVA system hydrophilic-property layer containing a hydrophilic polymer.

[0027] (d) It attained painting the antistatic layer containing the cationic conductive polymer which has the polymer intermolecular bridge formation shown by the following general formula (1) or the general formula (2) on transparent one field of the front face of plastic film, and painting the layer which contains an ultraviolet curing constituent on this antistatic layer and obtaining the protection film for polarizing plates to it continuously by considering as the hardening coat layer which this layer is irradiated [layer] and makes it come to harden ultraviolet rays.

[0028] (e) It attained obtaining the protection film for polarizing plates economically by preparing the easy-bonding layer containing the hydrophilic polymer like the following in an antistatic layer side and the opposite side, and preparing in them the layer which make the deviation component film of a PVA system easy to paste up on it in piles further if needed, without carrying out saponification processing for transparent plastic film.

[0029] (**), without [without it rolls round the middle at a spreading process, or] rolling round the middle within a continuous process until it produces and rolls round transparent plastic film The antistatic layer containing the cationic conductive polymer which has the polymer intermolecular bridge formation shown by the following general formula (1) or the general formula (2) is painted. After painting the layer containing an ultraviolet-rays hardenability resin constituent on this antistatic layer, this layer -- ultraviolet rays -- irradiating -- a hardening coat layer and nothing -- this -- to the field of transparent another side of plastic film By painting the easy-bonding layer which has a hydrophilic polymer like the following, and painting a PVA system hydrophilic-property layer on this easy-bonding layer further if needed The protection film for polarizing plates which does not need another cheaper temporary protection film with more sufficient yield and by which spreading nature was stabilized further more was able to be obtained.

[0030] It has an antistatic layer containing the cationic conductive polymer which has the polymer intermolecular bridge formation shown in transparent one field of the front face of plastic film by the following general formula (1) or the general formula (2). (**) -- Paint the layer containing an ultraviolet-rays hardening resin constituent on this antistatic layer, and it has the hardening coat layer which this layer is irradiated [layer] and makes it come to harden ultraviolet rays. The protection film for polarizing plates which has a PVA system hydrophilic-property layer for pasting up a deviation component film on the easy-bonding layer which contains a hydrophilic polymer in other fields of this bright film, or this easy-bonding layer It attained obtaining the polarizing plate which stuck on one side or both sides of a deviation component film through the easy-bonding layer or PVA system hydrophilic-property layer containing a hydrophilic polymer; and was made to set.

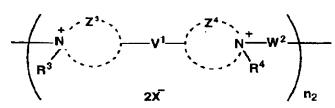
[0031] This invention is explained to a detail below.

[0032] The transparent plastic film suitable for [transparent plastic film] this invention For example, polyester film, a polyethylene film, a polypropylene film, Cellophane, a cellulose-diacetate film, a TAC film, a cellulose-acetate-butylate film, A polyvinylidene chloride film, a polyvinyl alcohol film, an ethylene vinyl alcohol film, A syndiotactic polystyrene system film, a polycarbonate film, A norbornene resin system film, the poly methyl pentene film, a polyether ketone film, Although a polyether sulphone film, a polysulfone system film, a polyether ketone imide film, a polyamide film, a fluororesin film, a nylon film, an acrylic film, or a polyarylate system film can be mentioned In this invention, a TAC film, a polycarbonate (it may omit Following PC) film, A syndiotactic polystyrene system film, a polyarylate system film, The point that a norbornene resin system film and a polysulfone system film do not have transparency, a mechanical property, and optical anisotropy etc. is desirable, and especially, also in them, film production nature is easy, and since the TAC film and PC film are excellent in workability, they are used preferably.

[0033] Next, the method of producing a TAC film is described. From a dope, nothing, and an X TORUDA dice, cast on metal belts (it is also called a band), such as stainless steel which rotates endlessly, it is made to dry, and a TAC film exfoliates from a belt in the state of raw dryness, by transport devices, such as a roll, it is made to dry from both sides, and it rolls [a TAC flake raw material and a plasticizer are dissolved in a methylene chloride generally, it considers as viscous liquid and a plasticizer is dissolved in this] it round, and is made. A film can be produced like [film / PC] a TAC film.

[0034] In addition, although an antistatic coating liquid constituent etc. is applied at the following spreading process, rolled-round TAC or PC film is applying intermittently as it rolls round whenever one spreading generally finishes, and the next spreading is performed. Yield fell off that it was this approach, transportation cost started, and there was a fault of slight painfulness or a cone for a film. By applying one after another, yield went up various coating liquid constituents continuously within one process, cost became cheap, and this invention persons discovered not only damage on a film is also good, but that the adhesive property with a film or the adhesive property between spreading layers was more excellent, and found out that the continuation spreading method was more desirable. Furthermore, it found out that the so-called in-line spreading (film production and spreading are in the same

Rhine) which combines TAC, or Rhine and spreading Rhine of film production of PC film was more excellent in yield, cost, an adhesive property, etc. Therefore, like this invention, in order to apply varieties, a continuation spreading method is more desirable than intermittent spreading, and the in-line method is more desirable than especially a continuous method. [0035] Although triphenyl phosphate, biphenyl-diphenyl phosphate, dimethyl ethyl phosphate, ethylphthalylethyl glycolate, etc. are preferably used for the above-mentioned plasticizer, the addition of a plasticizer on the protection film for polarizing plates with the little possible material ***** important although the water resisting property of a TAC film is given is desirable. You may add, although the above-mentioned plasticizer is generally unnecessary on PC film. [0036] Moreover, the protection film for polarizing plates excellent in lightfastness can be obtained by making an ultraviolet ray absorbent contain in TAC useful to this invention, or PC film. As a useful ultraviolet ray absorbent, to this invention, salicylic acid derivatives (UV-1), A benzophenone derivative (UV-2), a benzotriazol derivative (UV-3), There is an acrylonitrile derivative (UV-4), a benzoic-acid derivative (UV-5), or organic metal complex salt (UV-6). As each (UV-1) A phenyl salicylate, a 4-tbuthylphenyl salicylic acid, etc. as (UV-2) 2-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, etc. as (UV-3) 2 -(2'hydroxy-5'-methylphenyl)- Benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3'-5'-G buthylphenyl)-5-chlorobenzo triazole etc. as (UV-4) 2-ethylphexyl-2-cyano - 3 and 3'-diphenyl acrylate, methyl-alpha-cyano-beta-(p-methoxypheny) acrylate, etc. as (UV-5) Resorcinol-monobenzoate, 2', and 4'-G t-buthylphenyl -3, 5-t-butyl-4-hydroxy benzoate, etc. as (UV-6) The nickel salt of nickel screw-octyl phenyl SARUFAMIDO, ethyl -3, and a 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphoric acid etc. can be mentioned. [0037] The conductive polymer of [antistatic layer] this invention is the 4th class ammonium cation polymer which has the polymer intermolecular bridge formation shown by the ionene conductive polymer expressed with the following general formula (I) thru/or a general formula (V) and the following general formula (1), or the general formula (2). [0038] < Ionene conductive polymer> The ionene conductive polymer of this invention is expressed with the following general formula (I) thru/or a general formula (V). [0039] [Formula 1]



一般式(Ⅱ)

$$\begin{array}{c|c}
 & R^{5} & R^{5} \\
 & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 & R^{6} & R^{6} & R^{6}
\end{array}$$

一般式(Ⅳ)

$$\begin{array}{c}
 & \stackrel{\mathsf{R}^7}{\stackrel{\hspace{0.5cm} \downarrow}{\stackrel{\hspace{0.5cm} \downarrow}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm} \downarrow}{\stackrel{\hspace{0.5cm} \downarrow}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm} \downarrow}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}}{\stackrel{\hspace{0.5cm}}}}}}}}}}}}$$

[0040] In a general formula (I), Z1 and Z2 express the alkylene group or alkenylene group of carbon numbers 1-7, and R1 and R2 express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group here. Z1, Z2, R1, and R2 may have at least one substituent chosen from an alkyl group, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. Moreover, R1 and R2 may connect and they may form a ring. W1 expresses a divalent radical. X expresses an anion, and n1 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably.

[0041] Moreover, in a general formula (II), Z3 and Z4 express the atomic group of the carbon numbers 3-10 which form a ring including the 4th class cation of nitrogen. When Z3 and Z4 form a ring, R3 and R4 do not need. When Z3 and Z4 form a saturation ring, R3 and R4 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and they may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. V1 and W2 express a divalent radical, and V1 expresses an alkylene group (when the above-mentioned ring couples directly, there is no V1), an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n2 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably.

[0042] In a general formula (III), R5 and R6 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and they may have the substituent which are the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. V2 and W3 express a divalent radical, and V2 expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n3 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably.

[0043] Setting to a general formula (IV), R7 and R8 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, An alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group may be expressed, and you may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. W4 expresses a divalent radical. X expresses an anion. n4 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is

3-60 more preferably. W1, W2, W3, and W4 are the alkylene group of carbon numbers 1-10, an alkenylene group, and an aralkylene group.

[0044] Although B is a copolymerizable ethylene nature partial saturation monomeric unit and R9 expresses a hydrogen atom or a methyl group in a general formula (V) It is not necessary to be the same radical at coincidence. L1 and L2 a divalent connection radical It expresses. Q1 the 4th class ammonium It is a radical univalent on the chain of the unit included one or more, Q2 is the radical of the unit containing the one or more 4th class ammonium, y is 0-90-mol %, q is 0-99-mol %, and when it is 0-50-mol % and is y+s=100, there is no s and it is y+q+s=100.

[0045] Q1 in a general formula (V) is shown by the following general formula (VI) thru/or the general formula (IX). [0046] In a general formula (VI), Z5 and Z6 express the alkylene group or alkenylene group of carbon numbers 1-7 here, and R10 and R11 express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group. Z5, Z6, R10, and R11 may have at least one substituent chosen from an alkyl group, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. Moreover, R10 and R11 may connect and may form a ring. W5 expresses a divalent radical. X expresses an anion, and n5 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. When the nitrogen atom which the end T1 of the general formula (VI) of Q1 which is the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, i.e., the chain of an ionene polymer, and is connected with L1 in a general formula (V) is expressed with the following general formula (X), and M of T1 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine, M of this general formula (VI) is unnecessary.

[0047] Moreover, in a general formula (VII), Z7 and Z8 express the atomic group of the carbon numbers 3-10 which form a ring including the 4th class cation of nitrogen. When Z7 and Z8 form a ring, R12 and R13 do not need. When Z7 and Z8 form a saturation ring, R12 and R13 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. V3 and W6 express a divalent radical, and V3 expresses an alkylene group (when the above-mentioned ring couples directly, there is no V3), an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n6 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. When the nitrogen atom which the end T2 of the general formula (VII) of Q1 connected with L1 in a general formula (V) by the ionene polymer of the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium is expressed with a general formula (XI), and M of T2 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine, M of this general formula (VII) is unnecessary.

[0048] In a general formula (VIII), R14 and R15 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and may have the substituent which are the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. V4 and W7 express a divalent radical, and V4 expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n7 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. When the nitrogen atom which it is the ionene polymer of the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, and end T3 of the general formula (VIII) of Q1 connected with L1 in a general formula (V) is expressed with a general formula (XII), and M of T3 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, benzyl, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine, M of this general formula (VIII) is unnecessary. [0049] Setting to a general formula (IX), R16 and R17 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, An alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group may be expressed, and you may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. W8 expresses a divalent radical. X expresses an anion. n8 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. When the nitrogen atom which it is the chain of the unit containing the one 4th class ammonium, i.e., the chain of an ionene polymer, and M of end T four of the general formula (IX) of Q1 connected with L1 in a general formula (V) is expressed with a general formula (XIII), and M of T four is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine, M of this general formula (IX) is unnecessary. [0050] W5, W6, W7, and W8 are the alkylene group of carbon numbers 1-10, an alkenylene group, and an aralkylene group. [0051] the case where T1, T2, T3, and T four are the following general formula (X), a general formula (XI), a general formula (XII), and a general formula (XIII), and also it is the hydroxyl group or halogen radical like the following -- it is -- it -- a hydrolysis reaction or case it is unreacted -- it is -- the whole -- 0 - five-mol % -- although it may contain, as for these, it is desirable to compound so that it may be unnecessary and may not contain. [0052]

[Formula 2]

$$\begin{array}{c|c}
 & Z^{1} \\
\hline
 & N \\
\hline
 & Z^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & X^{1} \\
\hline
 & N^{+} \\
\hline
 & N^{5} \\
\hline
 & N^{11}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & X^{11} \\
\hline
 & 2X^{-}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & Z^7 \\
 & X^3 \\
 & R^{13}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & Z^8 \\
 & R^{13}
\end{array}$$

一般式(阻)

一般式(IX)

[0053]

2X

一般式(刈)

一般式(匯)

[0054] L2 of a general formula (V) is a connection radical divalent, and Q2 is a radical which has the one or more 4th class ammonium, and is the above-mentioned general formula (X), a general formula (XI), a general formula (XII), a general formula (XII), and the following general formula (XIV). what explained these general formulas (X), the general formula (XI), the general formula (XII), and the general formula (XIII) above -- said -- it needs. Moreover, in the following general formula (XIV), D expresses heterocyclic [which expresses heterocyclic / which makes a subject partial saturation 5 membered-ring of carbon numbers 1-12 or six membered-rings which form cyclic structure with N /, and makes a subject saturation 5 membered-ring of carbon numbers 1-12, or six membered-rings]. M expresses the alkyl group of carbon numbers 1-12, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group.

[0056] The <the 4th class ammonium cation polymer which has polymer intermolecular bridge formation> The 4th class ammonium cation polymer which has intermolecular bridge formation of this invention is expressed with the following general formula (1), a general formula (2), and a general formula (3). [0057]

[Formula 5] 一般式(1)

$$-(A)_{x} - -(B)_{y} - \frac{\left(CH_{2} - \overset{R_{1}}{C} - \overset{R_{1}$$

$$\begin{array}{c} -\left(\text{CH}_{2} - \overset{\overset{\textstyle R_{1}}{\overset{}{\text{C}}}}{\overset{}{\overset{}{\text{C}}}} - \left(\text{CH}_{2} - \overset{\overset{\textstyle R_{1}}{\overset{}{\text{C}}}}{\overset{}{\overset{}{\text{C}}}} - \right)_{\text{g}}}{\overset{\textstyle L_{5}}{\overset{}{\text{C}}}} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Q_{3} & Q_{4} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\left(\text{CH}_{2} - \overset{\textstyle C}{\overset{}{\text{C}}} - \right)_{\overset{\textstyle C}{\overset{}{\text{C}}}} \\ \overset{\textstyle L_{5}}{\overset{}{\text{C}}} & \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{1} & \vdots & \ddots & \vdots \\ \end{array}$$

[0058] Although: A is a copolymerizable monomeric unit with at least two ethylene nature partial saturation radicals in a general formula (1) here, B is a copolymerizable ethylene nature partial saturation monomeric unit and R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group It is not necessary to be the same radical at coincidence. L1, L2, L3, L4, L5, L6 a divalent connection radical It expresses. Q1 the 4th class ammonium It is a connection radical divalent on the chain of the unit included one or more, Q2 is a radical univalent on the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, Q3 is a connection radical divalent in the unit containing the one or more 4th class ammonium, and Q4 is the radical of the unit containing the one or more 4th class ammonium. x at 0-80-mol % ** There is no ** y, when it is 0-90-mol %, p is 0-100-mol %, q is 0-99-mol %, and r is 0-100-mol %, and s is 0-50-mol % and it is x+y=100. y+ the case where there is nothing when it is q= 100, there is nothing when it is y+s=100, there is nothing when it is q+s=100, and it is y+q+s=100 -- there is nothing -- x+y+p+q+r+s=100 it is . [0059] Moreover, in a general formula (2) and a general formula (3), :Q5 are a connection radical divalent on the chain containing the one or more 4th class ammonium, Q6 is the trivalent connection radical of the unit containing the one or more 4th class ammonium, and Y is a trivalent connection radical which does not contain the 4th class ammonium. [0060] In a general formula (1), although R1 expresses a hydrogen atom or methyl, it is not necessary to be the same radical at coincidence.

[0061] In a general formula (1) L1, L2, L3, L4, L5, and L6 express the divalent connection radical like the following, for example, are : [0062].

[Formula 6] — COOCH2CH2—

—_COOCH₂CH₂CH₂ ——

--- CONHCH2CH2---

[0063] It comes out.

[0064] In a general formula (1), Q1 and Q2 are connection radicals divalent on the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, and they are shown by the following general formula (4), the following general formula (5), a general formula (6), and the general formula (7).

[Formula 7]

一般式(4)
$$\begin{array}{c|c}
 & Z_1 \\
 & N \\
 & N_1 \\
 & Z_2 \\
 & R_5
\end{array}$$
R₅

[0066] In a general formula (4), Z1 and Z2 express the alkylene group or alkenylene group of carbon numbers 1-7, and R4 and R5 express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group here. Z1, Z2, R4, and R5 may have at least one substituent chosen from an alkyl group, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. Moreover, R4 and R5 may connect and they may form a ring. W1 expresses a divalent radical. X expresses an anion, and n9 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. This general formula (4) is the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, i.e., the chain of an ionene polymer, the end T1 of the general formula (4) of Q1 connected with L1 and L2 in a general formula (1) is expressed with the following general formula (8), and M of T1 is L1 or L2. Moreover, the end T1 of M of the general formula (4) of Q2 connected with L3 in a general formula (1) is unnecessary when the nitrogen atom which it is expressed with the following general formula (8), and M of T1 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine. In a general formula (8), Z5 and Z6 express the alkylene group of carbon numbers 1-7, and R12 and R13 express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, benzyl, and an allyl group. Z5, Z6, R12, and R13 may have at least one substituent chosen from an alkyl group, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. Moreover, R12 and R13 may connect and may form a ring. X expresses an anion similarly.

[0067] Moreover, in a general formula (5), Z3 and Z4 express the atomic group of the carbon numbers 3-10 which form a ring including the 4th class cation of nitrogen. When Z3 and Z4 form a ring, R6 and R7 do not need. When Z3 and Z4 form a saturation ring, R6 and R7 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and they may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. V1 and W2 express a divalent radical, and V1 expresses an alkylene group (when the above-mentioned ring couples directly, there is no V1), an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n10 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. This general formula (5) is the ionene polymer of the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, the end T2 of the general formula (5) of Q1 connected with L1 and L2 in a general formula (1) is expressed with the following general formula (9), and M of T2 is L1 or L2. The end T2 of M of the general formula (5) of Q2 connected with L3 in a general formula (1) is unnecessary when the nitrogen atom which it is expressed with the following general formula (9), and M of T2 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine. In a general formula (9), Z7 and Z8 express the atomic group of the carbon numbers 3-10 which form a ring including the 4th class cation of nitrogen. When Z7 and Z8 form a ring, R14 and R15 do not need. When Z7 and Z8 form a saturation ring, R14 and R15 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, and an allyl group, and may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. V3 expresses a divalent radical and V3 expresses an alkylene group (when the above-mentioned ring couples directly, there is no V3), an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion.

[0068] In a general formula (6), R8 and R9 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and they may have the substituent which are the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. V2 and W3 express a divalent radical, and V2 expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n11 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. This general formula (6) is the chain of the ionene polymer of the chain of the unit containing the one or more 4th class ammonium, end T3 of the general formula (6) of Q1 connected with L1 and L2 in a general formula (1) is expressed with the following general formula (10), and M of T3 is L1 or L2. Moreover, M is

unnecessary when the nitrogen atom which end T3 of the general formula (6) of Q2 connected with L3 in a general formula (1) is expressed with the following general formula (10), and M of T3 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the 3rd class A <TXF FR=0002 HE=195 WI=080 LX=1100 LY=0300> Min's end. In a general formula (10), R16 and R17 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, an alkenyl radical, benzyl, and an allyl group, and may have the substituent which are the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. V3 expresses a divalent radical and V3 expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion.

[0069] Setting to a general formula (7), R10 and R11 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, An alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group may be expressed, and you may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. W4 expresses a divalent radical. X expresses an anion. n12 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably. This general formula (7) is the chain of the unit containing the one 4th class ammonium, i.e., the chain of an ionene polymer, and M of end T four of the general formula (7) of Q1 connected with L1 and L2 in a general formula (1) is L1 or L2. Moreover, M is unnecessary when the nitrogen atom which end T four of the general formula (7) of Q2 connected with L3 in a general formula (1) is expressed with the following general formula (11), and M of T four is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and attaches M is the end of tertiary amine. Setting to a general formula (11), R18 and R19 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, An alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group may be expressed, and you may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. X expresses an anion.

[0070] W1, W2, W3, and W4 are the alkylene group of carbon numbers 1-10, an alkenylene group, and an aralkylene group. [0071] the case where T1, T2, T3, and T four are the above-mentioned general formula (8), a general formula (9), a general formula (10), and a general formula (11), and also it is the hydroxyl group or halogen radical like the following -- it is -- it -- a hydrolysis reaction or case it is unreacted -- it is -- the whole -- 0 - five-mol % -- although it may contain, as for these, it is desirable to compound so that it may be unnecessary and may not contain. [0072]

[0073] In a general formula (1), Q3 and Q4 are similarly indicated to be the above by the above-mentioned general formula (8), the general formula (9), the general formula (10), the general formula (11), and the general formula (12). [0074] Like the above, it sets to a general formula (8), a general formula (9), a general formula (10), and a general formula (11), and R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, and R19 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, and an aralkyl radical here. It is an allyl group.

[0075] In a general formula (8), Z5 and Z6 may express the alkylene group or alkenylene group of carbon numbers 1-7, and Z5, Z6, R12, and R13 may have at least one substituent chosen from an alkyl group, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and

an alkenyl radical. Moreover, R12 and R13 may connect and may form a ring. In a general formula (9), Z7 and Z8 express the atomic group of the carbon numbers 3-10 which form a ring including the 4th class cation of nitrogen. When Z7 and Z8 form a ring, R14 and R15 do not need. When Z7 and Z8 form a saturation ring, R14 and R15 express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group.

[0076] The general formula of Q3 connected with L4 and L5 in a general formula (1) (8), M of a general formula (9), a general formula (10), and a general formula (11) is L4 or L5. It connects with L6 in a general formula (1). M of the general formula (8) of Q4, a general formula (9), a general formula (10), a general formula (11), and a general formula (12) is the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group. X expresses an anion.

[0077] In a general formula (9), V3 is a divalent (when the ring couples directly, there is no V3) connection radical, and expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group.

[0078] In a general formula (10), V4 expresses a divalent radical and expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group.

[0079] In a general formula (12), D expresses heterocyclic [which expresses heterocyclic / which makes a subject partial saturation 5 membered-ring of carbon numbers 1-12 or six membered-rings which form cyclic structure with N /, and makes a subject saturation 5 membered-ring of carbon numbers 1-12, or six membered-rings]. M expresses the alkyl group of carbon numbers 1-12, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group.

[0080] In the above-mentioned general formula (2) and a general formula (3), Q5 is an ionene polymer chain shown by the following general formula (13), the general formula (14), the general formula (15), and the general formula (16). [0081]

[0082] In a general formula (13), Z9 and Z10 express the alkylene group or alkenylene group of carbon numbers 1-7, and R20 and R21 express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group here. Z9, Z10, R20, and R21 may have at least one substituent chosen from an alkyl group, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. Moreover, R20 and R21 may connect and may form a ring. W5 expresses a divalent radical. X expresses an anion, and n13 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably.

[0083] Moreover, in a general formula (14), Z11 and Z12 express the atomic group of the carbon numbers 3-10 which form a ring including the 4th class cation of nitrogen. When Z22 and Z23 form a ring, R22 and R23 do not need. When Z11 and Z12 form a saturation ring, R22 and R23 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. V5 and W6 express a divalent radical, and V5 expresses an alkylene group (when the above-mentioned ring couples directly, there is no V5), an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n14 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably.

[0084] In a general formula (15), R24 and R25 may express the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, an alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group, and may have the substituent which are the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an alkenyl radical. V6 and W7 express a divalent radical, and V6 expresses an alkylene group, an alkenylene group, and an aralkylene group. X expresses an anion. n15 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and is 3-60 more preferably.

[0085] Setting to a general formula (16), R26 and R27 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, An alkenyl radical, an aralkyl radical, and an allyl group may be expressed, and you may have at least one substituent which consists of alkyl groups and hydroxyalkyl radicals. W8 expresses a divalent radical. X expresses an anion. n16 is the integer of 1-100, is 1-70 preferably, and

is 3-60 more preferably. W5, W6, W7, and W8 are the alkylene group of carbon numbers 1-10, an alkenylene group, and an aralkylene group. Q5 of the general formula (2) of this invention is the chain of an ionene polymer, and Q6 is the connection radical of the structure of cross linkage more than trivalent [containing Q5], or the connection radical of the structure of cross linkage more than trivalent [which has the 4th class ammonium], and when it is shown notionally, it is as following. [0086]

[0087] Here, Y is the same as Y of a general formula (3), it is the connection radical of three or more organic functions, and I is an ionene polymer shown by the general formula (13) thru/or the general formula (16), and R28 and R29 are the alkyl group of carbon numbers 1-10, an aralkyl radical, an alkenyl radical, an allyl group, and an aryl group, and may have the substituent of an alkyl group or a hydroxyalkyl radical.

[0088] Below, the outline of the synthesis method of the above-mentioned cationic conductive polymer is explained.

[0089] The synthesis method of the general formula (I) of this invention thru/or a general formula (V) is described.

[0090] (a) About a general formula (I) thru/or a general formula (IV), the approach of carrying out the polymerization of the compound which has the compound, two alkylating agents, or aralkyl-ized agent which has two tertiary amine, and making it an ionene polymer, while the 4th class turns is used.

[0091] (b) About a general formula (IV), the approach of making a secondary amine compound, a divalent alkylating agent, or an aralkyl-ized agent react beforehand, considering as a divalent tertiary amine compound, making this, a further divalent alkylating agent, or an aralkyl-ized agent class[4th]--ization[the]-react, and making it into an ionene polymer is used.

[0092] (c) About a general formula (V), after carrying out the polymerization of other copolymerizable ethylene nature partial saturation monomers the 3rd class amino group, the ethylene sexual response nature partial saturation monomer of the following general formula (XV) which can class[4th]--ization[the]-react, and if needed, the approach of making a tertiary amine compound (an ionene polymer also being included) react, and forming into 4 class is used. in addition, the tertiary amine of other ends which did not react when the tertiary amine compound had two or more nitrogen atoms -- receiving -- said alkylating agent or an aralkyl-ized agent -- 4 -- it class-izes and stabilizes.

General formula (XV)

CH2=CR-L-G -- R is the radical to which a hydrogen atom or a methyl group, and L react to with a divalent connection radical, and G can react with the 3rd class amino group here.

[0093] (d) Moreover, about a general formula (V), the approach of carrying out the polymerization of the ethylene nature partial saturation monomer which has the 4th class ammonium which is expressed with the following general formula (XVI) in a tertiary amine compound, the ethylene sexual response nature partial saturation monomer of the above-mentioned general formula (XV) which can class[4th]--ization[the]-react, and a tertiary amine compound (an ionene polymer is included), and which was made to react beforehand is also used.

[0094] General formula (XVI)

CH2=CR-L-Q+nX-n -- R is the univalent connection radical in which a hydrogen atom or a methyl group, and L contain a divalent connection radical in, and Q+n contains the one or more 4th class ammonium here, Q1 of a general formula (V) or Q2 is shown, and X-n is the same anion as the above which makes those ammonium and pairs.

[0095] Moreover, as a synthesis method of a general formula (1), it is as following.

[0096] (b) The approach of forming into reaction 4 class is used [tertiary amine / after a polymerization and] in an ethylene sexual response nature partial saturation monomer. It is the same approach as the above (b), and after carrying out the polymerization of other copolymerizable ethylene nature partial saturation monomers the 3rd class amino group, the ethylene sexual response nature partial saturation monomer of the following general formula (17) which can class[4th]--ization[the]-react, and if needed, it is the approach of making a tertiary amine compound (an ionene polymer also being included) react, and forming into 4 class. in addition, the tertiary amine of other ends which did not react when the tertiary amine compound had two or more nitrogen atoms -- receiving -- said alkylating agent or an aralkyl-ized agent -- 4 -- it class-izes and stabilizes. General formula (17)

CH2=CR-L-G -- R is the radical to which a hydrogen atom or a methyl group, and L react to with a divalent connection radical, and G can react with the 3rd class amino group here.

[0097] (b) The ethylene nature partial saturation monomer which has the 4th class-ized ammonium is compounded previously, and the approach of carrying out a polymerization to behind is also used. This is the same approach as the above (c), and is the approach of carrying out the polymerization of the ethylene nature partial saturation monomer which has the 4th class ammonium

which is expressed with the following general formula (18) or the following general formula (19) in the 3rd class amino group, the ethylene sexual response nature partial saturation monomer of the above-mentioned general formula (17) which can class[4th]--ization[the]-react, and a tertiary amine compound (an ionene polymer is included), and which was made to react beforehand. the tertiary amine of other ends which did not react -- receiving -- said alkylating agent or an aralkyl-ized agent -- 4 -- it class-izes and stabilizes.

[0098] General formula (18)

CH2=CR-L-Q+nX-n or a general formula (19)

CH2=CR-L-Q'+nX-n-L-CR=CH2 (R is the univalent connection radical in which a hydrogen atom or a methyl group, and L contain a divalent connection radical in, and Q+n contains the or more one 4th class ammonium here) Q4 of a general formula (1) is shown, Q'+n is a divalent connection radical containing the one or more 4th class ammonium, Q3 of a general formula (1) is shown, and X-n is the same anion as the above which makes those ammonium and pairs.

[0099] (c) An ethylene nature partial saturation monomer with an ionene polymer is compounded, and there is also the approach of carrying out a polymerization to behind, the ethylene nature partial-saturation monomer which this compounded previously the ionene polymer described above (a), this ionene polymer and the monomer of the above-mentioned general formula (17) were made to class [4th]--ization[the]-react, and the piece end of the ionene polymer of the following general formula (20) combined -- or it is the approach of compounding previously the bridge formation mold ethylene nature partial-saturation monomer combined with the both ends of the ionene polymer of the following general formula (21), and carrying out a polymerization to behind. The monomer of the following general formula (20) forms the remaining amine ends into 4 class by the alkylating agent or the aralkyl-ized agent.

[0100] General formula (20)

CH2=CR1-L-(Q) n+nX-n general formula (21)

CH2=CR1-L-(Q) n+nX-n-L-CR1=CH2 -- (Q) n+nX-n shows an ionene polymer, Q1 of a general formula (1) or Q2 is shown here, and X-n is the same anion as the above which makes those ammonium and pairs.

[0101] In addition, in the above-mentioned general formula (18) and the above-mentioned general formula (20), it has omitted about the alkyl group of the alkylating agent formed into 4 class to one amino terminal of the 4th class-ized ammonium or an ionene polymer, or the aralkyl radical of an aralkyl-ized agent.

[0102] About the synthesis method of a general formula (2) or a general formula (3), it is as following.

[0103] (d) The amine compound with which there is the approach of making a bridge formation mold ionene polymer only by the 4th class-ized reaction first, and this has at least two nitrogen atoms of tertiary amine, By mixing the compound which has the amine compound, the alkylation, or three or more aralkyl-ized reaction radicals which have three or more nitrogen atoms of the compound which has alkylation or two aralkyl-ized reaction radicals, and tertiary amine, and carrying out the 4th class-ized polymerization reaction It is the approach of making a bridge formation mold ionene polymer with a straight chain part and a structure-of-cross-linkage part.

[0104] (e) Moreover, there is also the approach of making a bridge formation mold ionene polymer by the 4th class-ized reaction similarly. The trivalent compound which this made the compound which has beforehand the amine compound and the superfluous alkylation, or two aralkyl-ized reaction radicals which have three or more nitrogen atoms of tertiary amine react, and was obtained, How to make the bridge formation mold ionene polymer which mixes the amine compound which has two nitrogen atoms of tertiary amine, and has a chain part and a structure-of-cross-linkage part by the 4th class-ized reaction, The compound which has the trivalent compound and the alkylation, or two aralkyl-ized reaction radicals which the amine compound which has as an option the compound which has alkylation or three or more aralkyl-ized reaction radicals, and two nitrogen atoms of tertiary amine was made to react, and were obtained is mixed. By the 4th class-ized polymerization reaction There is the approach of making a bridge formation mold ionene polymer with a straight chain part and a structure-of-cross-linkage part.

[0105] This invention is explained in more detail.

[0106] The above-mentioned general formula (I) of this invention, a general formula (VI), a general formula (X), a general formula (4), As an annular amine compound which has two nitrogen atoms of the tertiary amine as a monomeric unit which constitutes the ionene polymer shown by the general formula (8) and the general formula (13) A piperazine, imidazolidine, pyrazolidine, triethylenediamine (although it is also called 1 and 4-diazabicyclo [2, 2, 2] octane) The pyrazine and the pyrimidine which use triethylenediamine in this invention, an imidazole, imidazoline, etc. are mentioned, and it is a piperazine, triethylenediamine, etc. as a desirable thing, and is triethylenediamine as most desirable thing. In addition, only the frame of the ring of an annular amine was displayed and it omitted about the substituent and the substituted compound here (it is the same as that of the following).

[0107] The above-mentioned general formula (II) of this invention, a general formula (VII), a general formula (XI), As an annular amine compound which has at least two nitrogen atoms of the tertiary amine as a monomeric unit which constitutes the ionene polymer shown by the general formula (5), the general formula (9), and the general formula (14) A 4 and 4'-bipyridine, 4, and 4'-TORIMECHI range pyridine, 4, and 4'-bipyrrole, 4, and 4'-BIPIPE lysine, 3, and 3'-BIPIRO lysine etc. can be mentioned. [0108] As skeletal structure which constitutes the ionene polymer shown by the above-mentioned general formula (III), the general formula (VIII), the general formula (XII), the general formula (XII), the general formula (10), general formula (11), and general formula (15) of this invention, ECHIRENN diamine, propylenediamine, p-phenylene diamine, p-diamino methyl phenylene, etc. can be mentioned. In these, p-diamino methyl phenylene or ethylenediamine is desirable. [0109] As skeletal structure which constitutes the ionene polymer shown by the above-mentioned general formula (IV), the general formula (IX), general formula (7), and general formula (16) of this invention, dimethylamine, diethylamine, a methylethyl amine, dicyclohexylamine, a methylcyclohexyl amine, etc. can be mentioned, and dimethylamine and diethylamine are desirable especially.

[0110] As an annular amine compound shown by the above-mentioned general formula (XIV), a pyridine, a piperidine, a morpholine, a pyrrole, pyrroline, a pyrrolidine, quinuclidine, and ** can be mentioned. In these, a pyridine, a piperidine, and quinuclidine are desirable.

[0111] About the above-mentioned amine compound, it cannot be overemphasized that it is not what is limited to these.
[0112] In said general formula (1), A expresses the copolymerizable monomeric unit which has at least two ethylene nature partial

saturation radicals. As an example, a divinylbenzene, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Propylene glycol diacrylate, propylene glycol dimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, or tetramethylen dimethacrylate is mentioned, among these a divinylbenzene, ethylene glycol diacrylate, and ethylene glycol dimethacrylate are desirable.

[0113] In a general formula (1) and a general formula (V), B expresses the copolymerizable monomeric unit which has a copolymerizable ethylene nature partial saturation radical. As an example, ethylene, a propylene, 1-butene, isobutene, styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, and a fatty-acid group's mono-ethylene nature partial saturation ester (for example, vinyl acetate --) an acetic-acid allyl compound and the monocarboxylic acid ester (for example, methyl acrylate --) of ethylene nature partial saturation Methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, n-octyl acrylate, benzyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acrylonitrile, etc. are mentioned. Among these, styrene, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, especially benzyl acrylate, etc. are desirable. B may include two or more sorts of abovementioned monomeric units.

[0114] About the anion of X in the above-mentioned general formula of this invention, there is alkyl or aryl sulfonic-acid ion like a chlorine ion, the halogen ion like bromine ion, methylsulfuric acid ion, the alkyl-sulfuric-acid ion like ethyl-sulfuric-acid ion, methansulfonic acid ion, ethane-sulfonic-acid ion, benzenesulfonic acid ion, and p-toluenesulfonic-acid ion etc., and all are desirable about this invention.

[0115] As a compound which forms the divalent connection radical expressed with W in the above-mentioned general formula, 1,2-dichloroethane, 1,2-dibromoethane, 1,3-dichloropropane, 1,3-dibromopropane, m- and/or para xylene dichloride (or p-dichloro methylbenzene), m- and/, or para xylene dibromide (or p-dibromo methylbenzene) is desirable.

[0116] As M of Q1 and Q2 of the above-mentioned general formula (V), or the end of Q2 and Q4 of a general formula (1), a methyl group, an ethyl group, benzyl, a cyclohexyl methyl group, a tosyl group, etc. are desirable.

[0117] The compound Y of the bridge formation unit more than instantiation of said general formula (2) and trivalent [of (3)] is the compound which has three or more alkylation reaction radicals, or a compound which has the three or more 3rd class amino groups. As an alkylating agent or an aralkyl-ized agent, for example, a TORIKURORO methyl alkane, TORIKURORO methylbenzene, etc. can be mentioned, and 1, 3, and 5-TORIKURORO methylbenzene or 1,2,4-trichlorobenzene, 1,2,3-trichloropropane, tetra-chloro methyl methane, etc. are desirable especially. Moreover, as a compound which has the above-mentioned tertiary amine radical, they are N, N', and an N"-JI permutation. - Although 1, 2, 4-butane triamine, N, N', N"-permutation trihydro triazine, etc. can be mentioned, to this invention, it is [that it is easy to use the direction of an alkylating agent] desirable.

[0118] The ionene polymer of this invention means the polymer to which the atomic group unit with the quarternary ammonium salt by which the nitrogen atom is built into the principal chain of a polymer is making structure repeatedly.

[0119] Although it is 20 - 99-mol % preferably although it is 0 - 50-mol % preferably although y of the general formula (V) of this invention is 0 - 90-mol %, and q is 0 - 99-mol %, and s is 0 - 50-mol %, it is 0 - ten-mol % preferably.

[0120] moreover -- although x of a general formula (1) is 0 - 80-mol % -- desirable -- 0 - 50-mol %, although it is 0 - 20-mol % more preferably and y is 0 - 90-mol % Although it is 0-50-mol % preferably and p is 0-100-mol % Although it is 20-100-mol % preferably although it is 20-99-mol % preferably although it is 20-100-mol % preferably and q is 0-99-mol %, and r is 0-100-mol %, and s is 0-50-mol %, it is 0-10-mol % preferably.

[0121] An emulsion polymerization is desirable although the polymerization of an ethylene nature partial saturation monomer shown by said general formula (V) and general formula (1) of this invention can be performed by any polymerization methods, such as solution polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization.

[0122] The surfactant used for the emulsion polymerization suitable for this invention is an anionic surface active agent (for example, thing marketed in the name of the triton 770 from the loam & house company), and a cationic surface active agent (for example, chosen from cetyl trimethylammonium chloride, stearyl trimethylammonium chloride, and a nonionic surface active agent (for example, polyvinyl alcohol).).

[0123] It is good to perform the so-called redox polymerization which there are potassium persulfate, ammonium persulfate, a hydrogen peroxide, etc., and is performed by using together potassium persulfate or ammonium, and a potassium hydrogensulfite preferably as an initiator of the emulsion polymerization suitable for this invention.

[0124] Although emulsion-polymerization temperature can be performed at 50-100 degrees C, a polymer distribution object with more desirable carrying out at 80-100 degrees C can be obtained.

[0125] Moreover, although said the 4th class-ized reaction temperature is performed at the temperature of -10 degrees C thru/or about 100 degrees C, its 40-70 degrees C are especially desirable 0-80 degrees C.

[0126] It is the approach characterized by adding a monomer solution (auxiliary solvents, such as water, alcohol, and an acetone, being used when a monomer comrade does not melt together), and a polymerization initiator at coincidence to underwater [which was heated when emulsification copolymerization of the ethylene nature partial saturation monomer formed into 4 class was carried out].

[0127] Although the example of the cationic conductive polymer of this invention expressed with said general formula (I), a general formula (II), a general formula (IV), a general formula (V), a general formula (1), a general formula (2), and a general formula (3) is shown below, it is not limited to these.

[Formula 11]

$$\frac{\left(+ N \right) - CH_2 - CH_2}{n_1} = n_1 = 17$$

$$2C\overline{1}$$

IP-2

IP-3

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
+N \\
N - CH_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{2} \\
- CH_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
n_{1} = 20 \\
2C\overline{1}
\end{array}$$

IP-4

IP-5

[0129] [Formula 12]

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

IP-7

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_2 \\
\uparrow & & CH_2 CH_2 - N \\
CH_3 & & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_2 \\
\downarrow & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & CH_2
\end{array}$$

IP-8

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N \\
 & CH_2 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2 \\
 & n_4 = 55
\end{array}$$

IP-9

$$\begin{array}{c} -\left(\text{CH}_{2} - \stackrel{\text{CH}_{3}}{\downarrow}\right)_{q} \\ -\left(\text{CH}_{2} - \stackrel{\text{CH}_{3}}{\downarrow}\right)_{q} \\ -\left(\text{CH}_{2} - \stackrel{\text{CH}_{2}}{\downarrow}\right)_{q} \\ -\left(\text{CH}_{2$$

[0130] [Formula 13]

[0131] [Formula 14]

IP-13

x/s=30/70

[0132] [Formula 15] IP-14

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{2} - C \\ \hline \\ COO - CH_{2} \\ \hline \\ COO - CH_{2} \\ \hline \\ CH_{3} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_{2} - CH \\ \hline \\ CH_{2} - CH_{3} \\ \hline \\ CH_{3} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_{2} \\ \hline \\ CH_{3} \\ \hline \\ CH_{3} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CI \\ \hline \\ CH_{3} \end{array}$$

IP-15

[0133] [Formula 16]

$$\begin{array}{c} \text{IP-16} & -\text{CH}_2\text{-CH}_{yy} & -\text{CH}_2\text{-CH}_{py} \\ -\text{COOCH}_2\text{-CH}_2 & -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 & -\text{C$$

[0134] [Formula 17]

[0136] [Formula 19]

[0138] [Formula 21] IP-23

[0139] They are 2-200, from a conductive field, as for the number (the number of n of the above-mentioned example) of the repeat unit of the aforementioned ionene polymer of this invention, 3-100 are desirable, and 6-especially 80 are desirable from the ease of carrying out of a polymerization.

[0140] The description of the bridge formation mold cationic conductive polymer of this invention Since it is in the dispersibility granular polymer obtained and the cation component in a particle can be given to high concentration and high density, In spite of not seeing conductive degradation but often distributing the particle comrade in the state of distribution under low relative humidity it not only having the outstanding conductivity, but It has the adhesive property which excelled also in film reinforcement strongly in the film formation process after spreading since a particle comrade's adhesive property was also good, other matter, for example, base material, and excels in chemical resistance.

[0141] Although the word of the "dispersibility graininess polymer" used by this invention is visible to transparence or the solution which became muddy slightly with visual observation, it is a polymer which is visible as a granular distribution object under an electron microscope.

[0142] Generally the dispersibility granular polymer which is a cationic conductive polymer of the bridge formation mold of this invention is in the grain-size range of about 0.01 micrometers - 0.02 micrometers, and the grain size of the range of 0.05 micrometers - 0.08 micrometers is used preferably.

[0143] Although the amount of the polymer used of the general formula (1) of this invention changes with gestalten to be used, it is made into solid content per protection film one m2 for polarizing plates, is 0.01 to 2.0g, and is 0.03 to 1.0g preferably. [0144] The ionene polymer shown by said general formula (I) thru/or general formula (V) of this invention is used with a hydrophobic binder, as described above. It does not regard as the hydrophobic binder of this invention, and more, it is alike and it does not swell [the binder dissolves or]. As a hydrophobic binder effective in this invention, cellulose diacetate, Cellulose triacetate, cellulose acetate butylate, cellulose acetate phthalate, Or cellulosics, such as nitrocellulose, a polycarbonate, Polyester, such as polybutylene terephthalate, or a copoly butylene-call / isophthalate, The norbornene system polymer containing polyvinyl alcohol derivatives, such as a polyvinyl formal, a polyvinyl acetal, a polyvinyl butyral, or polyvinyl benzal, and a norbornene compound etc. can be used. Moreover, if it chooses from the above, the hydrophobic binder of this invention has that good of *****, and its cellulosic is especially desirable from workability, compatibility, etc. The ratio of the ionene conductive polymer of this invention and a hydrophobic binder can be used by 90:10-10:90, and 70:30-30:-70 are desirable from the point of conductivity and the spreading nature of an ultraviolet-rays hardenability resin constituent. Especially 40:60-60:40 are desirable. [0145] Especially in the case of a bridge formation mold cation conductive polymer, it is not necessary to mix a hydrophobic binder but, and even if it mixes, it does not interfere.

[0146] When painting the ionene conductive polymer and hydrophobic binder of this invention on transparent plastic film as an antistatic layer, as an organic solvent which can be used as coating liquid Water, a methanol, ethanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Ethyl acetate, amyl acetate, ethyl butylate, an acetonitrile, dioxane, Dimethylformamide, a formamide, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol, Although a diethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol diacetate, a glycerol, nitromethane, etc. can be raised, a methanol, ethanol, an acetone, etc. are especially desirable. Moreover, it is desirable to mix and use the moderate high-boiling point solvent of the above.

[0147] As a spreading solvent in the case of applying a bridge formation mold cation conductive polymer constituent, the above-mentioned organic solvent can use with sufficient convenience. Moreover, some water may be mixed depending on the condition of distribution.

[0148] The approach of applying the above-mentioned antistatic layer coating liquid of this invention can be applied by the extrusion coat approach which uses the hopper of a publication for a doctor coat, an extrusion coat, a slide coat, a roll coat, a gravure coat, a wire bar coat, a reverse coat, a curtain coat, or a U.S. Pat. No. 2,681,294 number specification.
[0149] Below 1011 ohm/cm (20 degrees C, 30%RH) of a value useful to this invention of the surface resistivity which is the conductive measure of the antistatic layer of this invention is desirable, and it is desirable in especially 1010ohms /or less. [of cm] The failure according that surface resistivity is 1012 or more ohm/cm to adhesion of dust or various static electricity is easy

to happen and is not desirable.

[0150] When making the antistatic layer of this invention form, into a layer, additives, such as a mat agent, a surfactant, a plasticizer, a slipping agent, and a high boiler, may be made to contain, and the physical function for an antistatic layer can be further raised for the antistatic function of this layer again.

[0151] Next, this invention is not limited by this although a synthetic example is explained concretely.

[0152] Composition of: [synthetic] 1 compound (1) which is the synthetic example 1 [IP-13] copolymer [an N-vinylbenzyl-N'-methyl-TORIECHI range ammonium-N-chloride-N'-p-toluene-sulfonate-KO-divinylbenzene], and a (the class[4th]-ized monomer by p-chloro methyl styrene of N of one of the two of triethylenediamine): What melted triethylenediamine 94.8g (0.84 mols) to acetone 500ml was put into 11. three-neck flask, and heating churning was carried out at 40 degrees C. It was dropped at it, having p-chloro methyl styrene 64 bet it on this solution for 1 hour (0.42 mols). After dropping termination, after carrying out heating reflux for 4 hours and cooling, the depositing crystal was filtered and 4th class-ized monomer 83.9g of half chloro methyl styreneof triethylenediamine was obtained.

[0153] 2) a compound (2) -- (-- composition [of a compound (the 4th class-ized monomer by the p-toluenesulfonic-acid methyl to N of another side of 1))]: -- the inside of 11. three-neck flask -- compound (1)66.2g (0.25 mols) -- putting in -- acetone 500ml -- in addition, heating churning of what was made into suspension was carried out at 50 degrees C. P-toluenesulfonic-acid methyl 55.9g (0.3 mols) was added to this suspension. Heating reflux was carried out for 3 hours, the solution used as homogeneity was cooled to the room temperature, suction filtration of the depositing crystal was carried out, and compound (2)72.4g was obtained. [0154] Composition of a polymerization distribution object [IP-13] copolymer [an N-vinylbenzyl-N-methyl-TORIECHI range ammonium-N-chloride-N'-p-toluene sulfonate-KO-divinylbenzene]: 3) Churning equipment, Equipped with a reflux condenser, nitrogen entrainment tubing, a mercury thermometer, and two dropping funnels. Polyoxyethylene nonylphenyl ether (number of averages of repeat unit of ethyleneoxide = 40) 1.1g and 300ml of distilled water were put into 11. 4 opening flask as an emulsifier, and heating churning was carried out under the nitrogen air current at the internal temperature of 95 degrees C. What dissolved thing [which dissolved 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) hydro chloride 0.2g in 20ml of distilled water], and divinylbenzene 3.95g (0.03 mols), and monomer 30.5g (0.07 mols) of the above-mentioned compound (2) in ethanol 15ml as a polymerization initiator was dropped at coincidence, and the polymerization was started. After both ended dropping of the whole quantity in 1 hour, they added what dissolved the 0.05g of the same polymerization initiators in 5ml of distilled water, and continued churning at 95 degrees C for 30 minutes per hour [further]. Then, it cooled to the room temperature and the polymer distribution object of 9.9% of solid content was obtained. Furthermore, into the 8 times as many acetone as a water distribution object, in order to obtain the methanol distribution object of this polymer, after adding the water distribution object and settling it, agitating, by suction filtration, precipitate was taken out, the methanol was re-distributed, the polymerization distribution object was obtained, and this thing was set to [IP-13].

[0155] Composition of an example [synthetic] 2 [IP-14] copolymer [N-vinylbenzyl-copolymer [composition of N, N, and N-trimethylammonium chloride-KO-ethylene glycol dimethacrylate] 4] [chloro methyl-styrene-KO-ethylene-glycol dimethacrylate] compound (3): The solution which melted 70g sodium lauryl sulfate and 10g potassium par sulfate in 200ml water was put into the reactor. The flash plate of this solution was carried out for 30 minutes with nitrogen under the room temperature. Two addition containers were prepared independently. One is a solution with which another contains 3.33g sodium bisulfite and 7.5g sodium lauryl sulfate in underwater [500ml] including the mixture of 1420g m- and p-chloro methyl styrene and 139.5g ethylene glycol dimethacrylate. It added one drop of contents of both the addition container at a time to the reactor at coincidence. The inside of this reaction container was made into nitrogen-gas-atmosphere mind, agitated at 60 degrees C, and continued this for 2 hours. The made polymeric latex was cooled and filtered, it diluted with 5l. water, the pH was adjusted to 7 with the 1-N sodium-hydroxide solution, and it considered as the compound (3).

[0156] 5) Class[the / 4th]-izing of a compound (3) copolymer: next, the compound (3) was cooled at 5 degrees C, and 2410g of 25% water solutions of a trimethylamine was added. This latex was agitated at the room temperature for 1 hour, and, subsequently overnight churning was carried out at 60 degrees C. Subsequently, it added to the acetone of the volume those 5 times, having cooled to the room temperature and agitating this reaction mixture gently. The solid granular copolymer sank downward. The acetone was discharged by the decantation. It added in the acetone solution over 5 minutes, agitating the acetone of the amount of additions twice [further], and the granular copolymer was settled further. Subsequently, copolymers were collected by filtration, and the acetone of 1 ** was distributed again, and it filtered again and collected. It was made to re-distribute in the methanol which agitated this copolymer gently next, and solid content was obtained 17%.

[0157] The synthetic :6 copolymer [p-chloro methyl styrene-KO-n-butyl acrylate] compound of the synthetic example 3 [IP-15] copolymer [TORIECHI range ammonium-screw-N and N'-G p-methyl styrene-dichloride-KO-n-butyl acrylate] (Four) polymerizations: It dissolved in 20ml of distilled water deaerated with nitrogen gas, and sodium lauryl sulfate 7.0g and potassium persulfate were put in at 500ml 4 opening flask which churning equipment, a cooling pipe, a thermometer, and each nitrogen gas installation tubing attached. It dropped one drop at a time at coincidence in 2 hours, carrying out heating churning of 142.0g [which was prepared independently] (0.93 mols) mixed liquor with m- and p-chloro methyl styrene, and 9.0g (0.07 mols) n-butyl acrylate and 0.33g sodium bisulfite, and the thing which dissolved 0.75g sodium lauryl sulfate in 50ml distilled water under a nitrogen air current under a nitrogen air current at 60 degrees C. Heating churning was performed after dropping termination for further 2 hours. 500ml of distilled water was added, diluted and filtered to the generated latex, the 1-N sodium-hydroxide solution adjusted pH to 7, and it considered as the compound (4).

[0158] 7) Class[the / 4th]-izing and bridge formation by triethylenediamine: after cooling the compound (4) to 5 degrees C, the liquid which dissolved triethylenediamine 67.2g (0.6 mols) in 200ml of water was added, and it agitated at the room temperature for 1 hour. Subsequently, it heated at 60 degrees C and churning was performed for 8 hours. It cooled to the after [reaction termination] room temperature, and it added, agitating this reaction mixture gently to the acetone of an amount 5 times. The polymer which deposited was taken out by filtration and the acetone of tales doses washed further 3 times. Subsequently, the polymer was taken out by filtration, it was made to re-distribute in the methanol agitated gently, and the dispersion liquid of 10% of solid content were obtained.

[0159] The polymerization of: [synthetic] 8 ionene polymer [IP-1] of the bridge-formation mold vinyl copolymer combined on both sides of the example [synthetic] 4 [IP-12] ionene polymer: Para xylene dichloride 210g (1.2 mols) was dissolved in acetone

500g, and it put into the reaction container. The liquid which dissolved triethylenediamine 180g (1.6 mols) in acetonitrile 300g was dropped at this at the room temperature over 3 hours. After continuing churning for after [dropping] 3 hours, the generated white precipitate was filtered, and it washed by acetone 120g, dissolved in 800 moreg water, and agitated at 50 degrees C for 20 hours. The resultant was opened in the acetone of an amount 5 times, and the white depositing precipitate was filtered and dried. Yield was 310g. This compound is set to [IP-1].

[0160] 9) Composition of the bridge formation mold monomer which the ionene polymer combined: after cooling 60ml to 5 degrees C, the liquid which dissolved ionene polymer 310g of [IP-1] of ** in 800ml of water was cooled at 5 degrees C, slowly, p-chloro methyl styrene 23g (0.15 mols) was spent on this for 3 hours, and was dropped at it, and it agitated at the room temperature for 3 hours. Subsequently, it heated at 60 degrees C and churning was performed for 8 hours. It cooled until after reaction termination, and it added, agitating gently to the acetone of an amount 5 times. The polymer which deposited was filtered and taken out and the acetone of tales doses washed further 3 times. Subsequently, filtered and took out the polymer, it was made to re-distribute in the methanol agitated gently, and the distributed object (compound 5) of 10% of solid content was obtained. This compound (5) was mixture with which the monomeric unit of a bridge formation mold and the monomeric unit from which ionene is a pendant mold are 50/50 (mole ratio).

[0161] 10) The 4th class-ized blockade by the benzyl chloride of the end tertiary amine of the ionene polymer of a PEDANTO mold: nitrogen gas was heated with through to the compound (5) at 60 degrees C, and the solution which dissolved benzyl chloride 6.4g(0.05 mols) g in acetone 100ml was made to trickle and react to this over 1 hour. It agitated for further 3 hours and the reaction was continued. Precipitate was filtered, and with the acetone of 2 double capacity, it washed twice, it filtered, and 350g (6) of compounds of a white powder solid-state was obtained.

[0162] 11) Composition of the bridge formation mold vinyl copolymer combined on both sides of the ionene polymer: polyoxyethylene nonylphenyl ether (number of averages of repeat unit of ethyleneoxide = 40) 1.1g and 300ml of distilled water were put into 2l. 4 opening flask equipped with churning equipment, a reflux condenser, nitrogen entrainment tubing, a mercury thermometer, and two dropping funnels as an emulsifier, and heating churning was carried out under the nitrogen air current at the internal temperature of 95 degrees C. As a polymerization initiator, the thing which dissolved 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) hydro chloride 0.2g in 20ml of distilled water, and the thing which dissolved compound (6)210g (0.02 mols) in ethanol 500ml were dropped at coincidence, and the polymerization was started. After both ended dropping of the whole quantity in 1 hour, they added what dissolved the 0.05g of the same polymerization initiators in 5ml of distilled water, and continued churning at 95 degrees C for 30 minutes per hour [further]. Then, it cooled to the room temperature and the polymer distribution object of 9.9% of solid content was obtained. Furthermore, into the 8 times as many acetone as a water distribution object, in order to obtain the methanol distribution object of this polymer, after adding the water distribution object and settling it, agitating, by suction filtration, precipitate was taken out, the methanol was re-distributed, the polymerization distribution object was obtained, and this thing was set to [IP-12].

[0163] Composition of example [synthetic] 5 [IP-19] ionene crosslinked polymer: Composition of 12 compound (7): [0164] [Formula 22]

化合物(7)

[0165] 1, 3, and 5-TORIKURORO methylbenzene 44.8 (0.2 mols) is added to acetone 200ml, and it keeps at 50 degrees C, and is triethylenediamine 134.4g (the solution which dissolved in acetonitrile 250ml was dropped, and it reacted for 4 hours.) to this. To this thing, the acetone of 2 double capacity is added, and was settled, it filtered, the 400ml acetone washed twice, and 89.6g (7) of compounds was obtained.

[0166] 13) Synthetic compound (7)9g (0.0265 mols) of [IP-19] ionene crosslinked polymer is melted to acetonitrile 200ml. Keep this reaction solution at 5 degrees C, and dropping of the solution which dissolved para xylene dichloride 236.5g (1.35 mols) in acetone 450ml is started. Then, the solution which dissolved triethylenediamine 148.4g (1.325 mols) in acetonitrile 200g began to be dropped, dropping was ended over [both] 3 hours, and then the reaction was continued at 60 degrees C for 5 hours. White precipitate was obtained, reaction mixture was filled with a lot of acetones, they were filtered, the acetone washed several times, it dried and white solid-state powder [IP-19] 305g was obtained. The dissolution was not carried out although swelling used this thing as water.

[0167] The composition 1 and 3 of the synthetic example 6 [IP-21], 5-TORIKURORO methylbenzene 6g (0.0265 mols), and para xylene dichloride 227.8g (1.3 mols) were added to the 1l. acetone, it heated at 60 degrees C, the dropping reaction of the solution which melted triethylenediamine 148.4g (1.325 mols) to acetonitrile 350ml at this was carried out over 4 hours, and the reaction was continued for further 4 hours. White precipitate was obtained, reaction mixture was filled with a lot of acetones, they were filtered, and it washed with sweat several times, and it dried and 290g [IP-21] of white solid-state powder was obtained. [0168] About said instantiation compound which does not have a publication in the above-mentioned synthesis method, it can make like the synthesis method of the above-mentioned compound. Moreover, it is not limited to the above-mentioned synthesis method.

[0169] In the methanol distribution which washed with the acetone in order to remove impurity, such as an unreacted object, although it exists in stability as a particle as a water distribution object when the copolymer distribution object of this invention is compounded by the latex polymerization, and was re-distributed with the methanol, a copolymer exists in stability more, and spreading to about [that it is dealt with industrially and easily and can do] or a base material etc. can be easily performed now.

However, it can use as dispersion liquid of a drainage system by lessening the methanol of the above-mentioned methanol dispersion liquid, and adding water so much to use as a water dispersion. As a solvent which can be used besides a methanol, ethanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol mono-acetate, 1-methoxy-2-propanol, dimethyl formamide, formamide, dioxane, an acetonitrile, etc. are mentioned, and especially a methanol and ethanol are desirable. Moreover, although an acetone, methyl-ethyl-ketone ethyl acetate, etc. are used as a dilution solvent, especially an acetone is desirable in this. [0170] In addition, it considered as the example of a comparison like the after-mentioned, using following HP-1, HP-2, HP-3, and K-1 as a comparison compound. HP-1 -- a styrene sulfonic acid and a maleic anhydride -- a law -- it copolymerizes by the method, and is obtained and the 4th class-ization of HP-2 and HP-3 is obtained by being with the approach of the above-mentioned synthesis method. K-1 -- the law of a cationic surface active agent -- it is easily obtained by the synthesis method of a method.

[0172] Especially if the ultraviolet-rays hardenability resin of the ultraviolet-rays hardenability resin constituent of [ultraviolet-rays hardenability resin constituent] this invention is ultraviolet-rays hardenability matter which forms a hardening coat layer by irradiating ultraviolet rays, it will not be limited. As the above-mentioned ultraviolet-rays hardenability resin, ultraviolet curing mold acrylic urethane system resin, ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin, ultraviolet curing mold epoxy acrylate system resin, ultraviolet curing mold polyol acrylate system resin, or an ultraviolet curing mold epoxy resin can be mentioned, for example.

[0173] Ultraviolet curing mold acrylic urethane system resin can be easily obtained by making the monomer of the acrylate system which has further hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate (only acrylate is displayed on acrylate below as what includes methacrylate), and 2-hydroxypropyl acrylate, react to the product which the isocyanate monomer or the prepolymer was made to react to polyester polyol generally, and was obtained (for example, JP,59-151110,A).

[0174] Ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin can be easily obtained by making the monomer of 2-hydroxyethyl acrylate and a 2-hydroxy acrylate system react to polyester polyol generally (for example, JP,59-151112,A).
[0175] As an example of ultraviolet curing mold epoxy acrylate system resin, epoxy acrylate can be made into oligomer and the thing which made the reactant diluent and the photoreaction initiator add and react to this can be mentioned (for example, JP,1-105738,A). As this photoreaction initiator, it can be used from from among a benzoin derivative, an oxime ketone derivative, a benzophenone derivative, a thioxan ton derivative, etc., being able to choose one sort or two sorts or more.
[0176] Moreover, as an example of ultraviolet curing mold polyol acrylate system resin, trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol pentaacrylate, etc. can be mentioned. These resin is usually used with a well-known photosensitizer. Moreover, the above-mentioned photoreaction initiator can also be used also as a photosensitizer. Specifically, these derivatives, such as an acetophenone, a benzophenone, a hydroxy benzophenone, a Michler's ketone, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethyl URAMU monosulfide, and a thioxan ton, can be mentioned. Moreover, sensitizers, such as n butylamine, triethylamine, and tri-n-butyl phosphine, can be used in the case of use of the photoreaction agent of an epoxy

acrylate system.

[0177] The photoreaction initiator and photosensitizer which are used for the ultraviolet-rays hardenability resin constituent of this invention are 0.1 - 15 weight section to this constituent 100 weight section, and are 1 - 10 weight section preferably. [0178] Either can be used if it is the light source which generates ultraviolet rays as the light source for forming a hardening coat layer for the ultraviolet-rays hardenability resin of this invention by the photo-curing reaction. For example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, etc. can be used. Although exposure conditions change with each lamps, the exposure quantity of light is 50 - 2000 mJ/cm2 preferably that what is necessary is just to be about two 20 - 10000 mJ/cm. If it applies to a visible-ray field from a near ultraviolet ray field, it can be used by using the sensitizer which has the absorption maximum in the field.

[0179] In order to give the property which prevents opposite adhesion with other matter in order to give anti-dazzle property to the front face of a liquid crystal display panel to the hardening coat layer of this invention, it is good to add an inorganic or organic mat agent for opposite abrasion nature etc. As an inorganic particle, for example, silicon oxide, titanium oxide, an aluminum oxide, Tin oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, talc, a kaolin, a calcium sulfate, etc. can be mentioned. As an organic particle Polymethylmethacrylate resin powder, silicon system resin powder, polystyrene system resin powder, Polycarbonate resin powder, benzoguanamine system resin powder, melamine system resin powder, It can add to ultraviolet-rays hardenability resin constituents, such as polyolefine system resin powder, polyester system resin powder, polyamide system resin powder, polyimide system resin powder, or polyfluoroethylene system resin powder. As mean particle diameter of these particle powder, 0.01 micrometers - 10 micrometers come out, it is and, as for the rate of an ultraviolet-rays hardening resin constituent and particle powder, it is desirable to blend to the resin constituent 100 weight section, so that it may become 0.1 - 20 weight section. In order to give an anti-glare effect, 1 - 15 weight section is suitable to the mean particle diameter of 1-10 micrometers. and the resin constituent 100 weight section. For mere blocking tightness grant, 0.1 - 5 weight section is suitable to the mean particle diameter of 0.01 micrometers - 5 micrometers, and the resin constituent 100 weight section. [0180] Although this invention applies this ultraviolet-rays hardenability resin constituent on the antistatic layer of this invention. it can use an organic solvent for an ultraviolet-rays hardenability resin constituent as a diluent. For example, a methanol, ethanol, isopropanol, a butanol, a cyclohexanol, cyclohexane dimethanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, ethyl acetate, ethyl butylate, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol mono-acetate, ethylene glycol wood ether, a cyclohexane, a hexane, dimethyl formamide, a formamide, an acetonitrile, an acetamide, etc. can be mentioned.

isopropanol, a butanol, a cyclohexanol, cyclohexane dimethanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, ethyl acetate, ethyl butylate, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol mono-acetate, ethylene glycol wood ether, a cyclohexane, a hexane, dimethyl formamide, a formamide, an acetonitrile, an acetamide, etc. can be mentioned. After hardening, in order to stop as solid content in resin with ultraviolet-rays hardenability resin, the desiccation process of the reactant diluent (polymerization nature solvent) like the following becomes unnecessary and is desirable [in order to evaporate the above-mentioned organic solvent before and after UV irradiation, a desiccation process is needed, but]. For example, a partial saturation double bond can mention general monomers, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, vinyl acetate, benzyl acrylate, cyclohexyl acrylate, and styrene, as one monomer. Moreover, the monomer which can consider as a monomer with two or more partial saturation double bonds, can mention ethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, a divinylbenzene, 1, 4-cyclohexane diacrylate, 1, 4-cyclohexyl dimethyl horse mackerel acrylate, the above-mentioned trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetra-acrylic ester, etc., and has the two or more latter partial saturation double bonds is more desirable than one thing. In dilution, as for the solid content concentration in ultraviolet-rays hardenability resin constituent coating liquid, it is desirable that it is 10 - 95 % of the weight, and suitable concentration is chosen by the method of application. Of course, you may apply as it is without diluting an ultraviolet-rays hardenability resin constituent. [0181] as the method of application of the ultraviolet-rays hardenability resin constituent.

obtain with a gravure coating machine, a spinner coating machine, a wire bar coating machine, a roll coater, a reverse coating machine, an extrusion coating machine, and the Ayr doctor coating machine, and a well-known approach can be used. 0.1-30 micrometers is suitable for coverage, and it is 0.5-15 micrometers preferably.

[0182] Although the ultraviolet-rays hardenability resin constituent of this invention irradiates ultraviolet rays from the light source after being applied, 0.5 seconds - 5 minutes of irradiation time are good, and it is more desirable from the hardening effectiveness of ultraviolet-rays hardenability resin, and working efficiency. [of 3 seconds - 2 minutes]

[0183] The liquid crystal panel equipped with the polarizing plate protection film and polarizing plate of this invention may be left in in the car [of midsummer] not only like what is indoors used like a personal computer or a word processor but like a car navigator, and lightfastness and thermal resistance may be required of a polarizing plate protection film. Then, in order to raise the lightfastness of the hardening coat layer which the layer containing the ultraviolet-rays hardenability resin constituent of this invention was irradiated [layer], and made it harden ultraviolet rays, an ultraviolet ray absorbent may be included in extent which does not bar the photo-curing of an ultraviolet-rays hardenability resin constituent at an ultraviolet-rays hardenability resin constituent. The thing same as an ultraviolet ray absorbent as the ultraviolet ray absorbent which said transparent plastic film may be made to contain can be used.

[0184] Moreover, in order to raise the thermal resistance of the hardened layer, what does not control a photo-curing reaction for an antioxidant can be chosen and used. For example, a hindered phenol derivative, a thio propionic-acid derivative, a phosphite derivative, etc. can be mentioned. Specifically For example, 4,4'-thiobis (6-t-3-methyl phenol), A 4 and 4'-BICHIRI DIN screw (6-t-butyl-3-methyl phenol), 1, 3, 5-tris (3, 5-G t-butyl-4-hide ROKISHI benzyl) isocyanurate, 2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydronalium oxy-benzyl) mesitylene, and G octadecyl-4-hydroxy - 3 and 5-G t-butyl benzyl phosphate etc. can be mentioned. [0185] It is desirable to prepare the easy-bonding layer for closing a polarizing element film and adhesion ****, if in the opposite side of the [easy-bonding layer] above-mentioned hardening coat layer. As for the easy-bonding layer of this invention, at least one layer may be more than two-layer.

[0186] The easy-bonding layer of this invention is a layer which has a hydrophilic polymer. As this hydrophilic polymer Besides the hydrophilic polymer which has the carboxy group shown by the following general formula Hydrophilic cellulosics, such as cellulose methyl ether, a carboxymethyl cellulose, or hydroxyethyl cellulose, Polyvinyl alcohol derivatives, such as a partial hydrolysate of polyvinyl acetate, a partial formal ghost of polyvinyl alcohol, or a partial BENZARU ghost of polyvinyl alcohol, Although natural processing polymers, such as gelatin, casein, or gum arabic, or the polyester derivative of sulfonic-acid content can be mentioned, the hydrophilic polymer which has the carboxy group shown by the following general formula (22) and (23) is

desirable.
[0187]
[Formula 24]

一般式(22)

-(B)_g - (CH-CH)_h (CH-CH)_l (CH-CH)_l

0=C C=O O=C C=O

R²⁰ OM OM OM

-般式(23)

-(B)_k - (CH-CH)_h (CH-

[0188] In a general formula (22) and a general formula (23), B is the same as that of B of said general formula (V) and a general formula (1) here. The monomeric unit which has a partial saturation double bond is expressed, beta A hydrogen atom, -COOM, Or express -CO-R20, beta expresses a hydrogen atom at the time of w= 0, and M expresses a hydrogen atom or a cation. R20 expresses -OR' or -NR'R". R' A permutation or an unsubstituted alkyl group, A permutation or an unsubstituted alkyloxy alkyl group, a permutation, or an unsubstituted aralkyl radical, A nonmetal atom required to form heterocyclic in collaboration with a permutation or an unsubstituted aryl group, heterocyclic residue, or R " is expressed. R " of hydrogen atoms, alkyl groups, or nonmetal atoms required to form heterocyclic in collaboration with R' is expressed. R21 and R22 express a hydrogen atom or a methyl group, gamma expresses -COO- or -OCO-, and R23 expresses a halogeno alkyl group or a halogeno alkyloxy alkyl group. g, h, i, j, k, u, and w are values which show mol % of each monomeric unit, respectively, g is 0-60-mol %, h is 0-100-mol %, i is 0-100-mol %, j is 0-100-mol %, k is 0-60-mol %, u is 0-100-mol %, and w is 0-100-mol %, is g+h+i+j=100, and is k+u+w=100. [0189] As the alkyl group and alkyloxy alkyl group of R' of the above-mentioned general formula (22), and R' in beta of a general formula (23), the thing of carbon numbers 1-24 is desirable. Any of alkyl groups, such as a straight chain alkyl group, a branching alkyl group, and a cycloalkyl radical, are sufficient, and you may have the substituent. As this substituent By the hydroxy group, the hydroxy carbonyl group, the oxy-carbonyl group that has a cation, a halogen atom, etc. When it is the alkyl group or alkyloxy alkyl group by which halogen atoms, such as a fluorine, chlorine, and a bromine, were permuted, Especially a fluorine is desirable, the halogeno alkyl group, halogeno alkyloxy alkyl group, or halogeno cycloalkyl radical of carbon numbers 2-18 is desirable at this time, and the number of halogens is 1-37 preferably at this time. The case of a halogeno alkyl group and a halogeno alkyloxy alkyl group as well as R23 of a general formula (23) has R' of -OR' in R20 of a general formula (22), and R[of -CO-R' in beta of a general formula (23)] 'above, and these halogeno alkyl groups and a halogeno alkyloxy alkyl group are shown by the following general formula (24). [0190]

[Formula 25] 一般式(24)

$$-\left(-\frac{R^{24}}{C}\right)_{p_{1}} CF_{2} - R^{26}$$

$$-\left(-\frac{R^{24}}{C}\right)_{p_{2}} CF_{2} - R^{26}$$

$$-\left(-\frac{R^{24}}{C}\right)_{p_{3}} CF_{2} - R^{26}$$

[0191] Here, although R24, R25, R26, R27, and R28 are a hydrogen atom or a fluorine atom in a general formula (24), when all call it a hydrogen atom, there is nothing, p1 is 0 or 1, when p2 is 0, p1 is 2 or 3, p3 is 1-17, and p1+p3 are 1-17. [0192] However, R24 may be a radical which is different in [two or more] a structure expression in a certain case so that one piece may be [others] fluorines from hydrogen, and you may be a different radical when two or more R25, R26, R27, and R28 are in a structure expression similarly, respectively.

[0193] Moreover, although you may have the substituent like the above-mentioned when above-mentioned R' is an aryl group like a phenyl group, or an aralkyl radical like benzyl, as this substituent, an alkyl group with 1-4 halocarbons, such as a fluorine, chlorine, and a bromine, a hydroxy group, a hydroxy carbonyl group, the oxy-carbonyl group of a cation, a nitrile group, a nitro group, etc. are mentioned. Moreover, heterocyclic [which is formed by heterocyclic / of R' in a formula / or R' and R "] is heterocyclic [of the saturation containing oxygen, sulfur, or nitrogen, or partial saturation], for example, heterocyclic [which is chosen from heterocyclic /, such as an aziridine, a pyrrole, a pyrrolidine, a pyrazole, oxazine, a morpholine, or thiazin,]. Moreover, M in a formula is cations, such as ammonium ion, sodium ion potassium ion, and lithium ion.

[0194] and -COOM radical content copolymerization compound shown by the above-mentioned general formula is independent -- or two or more sorts may be used together. The desirable number average molecular weight of these polymers is about 500 to about 500000.

[0195] The above-mentioned instantiation compound expressed with the above-mentioned general formula (22) and a general formula (23) is compoundable by the well-known approach. That is, a maleic-anhydride copolymerization object is a very common polymerization object, and if the alcohol or amines to which these derivatives also suit them is made to react to a maleic-anhydride copolymerization object, even if it will carry out copolymerization of that of what reacted and refined the alcohol or amines which is obtained simply and suits a maleic-anhydride monomer to other vinyl monomers, it is obtained. Moreover,

acrylate, such as a halogeno alkyl group and halogeno alkyloxy alkyl, is Journal. Polymer It is easily compoundable with the synthesis method of the monomer indicated by Science, 15 volumes, 515-574 pages (1955), or the British JP,1,121,357,B specification and a polymer.

[0196] the following -- a general formula (22) and a general formula (23) -- although a useful hydrophilic polymer is illustrated to this invention shown by the general formula (24) again, this invention is not limited to these.

[Formula 26] UP-1

g/l/j=50/10/40

UP-2

g/i/j=52/5/43

UP-3

[0198] [Formula 27] UP-4

UP-5

UP-6

[0199] [Formula 28] **UP-7**

UP-8

k/h/i/j=52/20/20/8

[0200] As for the amount of spreading used of the hydrophilic polymer expressed with said general formula (22) and general formula (23), it is desirable that it is 10-1000mg/m2, and it is desirable that they are further 20 - 300 mg/m2.
[0201] It is more desirable that water, a methanol, ethanol, propanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, ethyl acetate or toluene, a methylene chloride, methyl lactate, ethyl lactate, methyl butyrate, a tetrahydrofuran, ethylene glycol, propylene glycol, ethylene glycol thing methyl ether, dimethylformamide, etc. are used preferably, and mix and use these as a spreading solvent of the above-mentioned hydrophilic polymer easy-bonding layer constituent.

[0202] The content of the hydrophilic polymer in a hydrophilic polymer easy-bonding layer constituent is 20g/1001.-1000g/1001., and the range of it is 200g/1001.-700g/1001. preferably.

[0203] Easy-bonding layer constituent liquid useful to this invention can be performed by the aforementioned method of application. The coating liquid after spreading is dried, next, in that of an adhesion process with a polarizing element film, it is necessary to carry out until air bubbles may arise and it decreases a residual solvent as much as possible, and the residual solvent of an easy-bonding layer is at most 5 or less % of the weight.

[0204] In easy-bonding layer constituent liquid useful to this invention, an ultraviolet ray absorbent, a slipping agent, a mat agent, an antistatic agent, a surfactant, or a cross linking agent may be added.

[0205] As for especially a cross linking agent, adding is desirable in order to strengthen more adhesion with the above-mentioned easy-bonding layer and the extended polarizing element film. As a cross linking agent, a multiple-valued epoxy compound, a multiple-valued aziridine compound, a multiple-valued isocyanate compound, an alum, a boron compound, etc. are useful to this invention. As for the easy-bonding layer of this invention, it is desirable to **** in a continuation spreading process, especially an in-line film production continuation spreading process at the point of closing an adhesive property if more good.
[0206] On the [PVA system hydrophilic-property layer] above-mentioned easy-bonding layer, a following PVA system hydrophilic-property layer may be prepared if needed, and adhesion with a polarizing element film and a polarizing plate protection film becomes still easier. As this PVA system hydrophilic-property polymer, the adhesives of water-solution systems, such as polyvinyl alcohol, polyvinyl partial FORU marl, and polyvinyl partial butyral, can be used. As for this PVA meter hydrophilic-property layer, it is desirable to **** at a continuous process, especially an in-line film production continuation spreading process.

[0207] The polarizing plate of [polarizing plate] this invention carries out the side which has an antistatic layer and a hardening coat layer by ultraviolet rays in both sides of a polarizing element film outside, and the above-mentioned protection film for polarizing plates is stuck on it.

[0208] A polarizing element film is a film which was immersed in iodine and the iodine compound, and the water solution that contains a color in it, and extended the PVA film 2 to 5 times in the one direction. Since an extension PVA film is weak and cannot roll round after extension, it must make it stick each other's protection film for polarizing plates on production of a polarizing plate to the both sides immediately after extension generally. The approach of an approach sticking the former immersing for it or applying to a drainage system adhesion assistant (a PVA water solution and latex) either [either / both or] the field where saponification processing of the conventional protection film for polarizing plates was carried out, or the field of an extension PVA film polarizing element film, sticking it by pressure by the sticking-by-pressure member of the shape of lamination and a roll, and drying by the roll conveyance system was taken.

[0209] Although an easy-bonding layer, a PVA system hydrophilic-property layer, and the firm polarizing plate of the adhesion to a ** sake by the above-mentioned approach are obtained in this invention, as for the further description of this invention, the polarizing plate of firm adhesion is obtained only with mere water as the above-mentioned adhesion assistant.

[0210]

[Example] Although the example of this invention is shown below, this invention is not limited to these embodiments. [0211] [Production of a sample]

Production of a test portion is described below. : (protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates)

It applied to one side of a TAC film (Konica tuck KC80UV-S) with a thickness [by <intermittent spreading sample> Konica Corp.] of 80 micrometers so that it might become with 20 ml/m2 about the following antistatic coating liquid constituent (1), and it dried for 10 minutes at 90 degrees C, and the antistatic layer (1A) was prepared and rolled round. Next, it applied to the field of the opposite side of an antistatic layer (1) so that it might become 25 ml/m2 about an easy-bonding layer coating liquid constituent (1), and it dried for 10 minutes at 90 degrees C, and the easy-bonding layer (1A) was prepared and rolled round. Furthermore, the following ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (1) was applied on the above-mentioned antistatic layer (1A), and it dried at 90 degrees C for 5 minutes, after making 60 moreW/cm of Hazama products harden the high pressure mercury vapor lamp of 2 for 4 seconds from the distance of 10cm of front faces of a film and considering as a hardening coat layer (1A), it rolled round, and protection film 1A for polarizing plates was produced. Thickness of this ultraviolet-rays hardenability resin layer was set to 3 micrometers.

[0212] The following antistatic coating liquid constituent (1) is applied to one side of a TAC film (Konica tuck KC80UV-S) with a thickness [by <continuous spreading sample> Konica Corp.] of 80 micrometers so that it may become with 20 ml/m2. Dry for 1 minute at 90 degrees C, and prepare an antistatic layer (1B), and it applies so that it may become 25 ml/m2 about an easy-bonding layer coating liquid constituent (1) succeedingly in the field of the opposite side. Dry for 1 minute at 90 degrees C, prepare an easy-bonding layer (1B), and the following ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (1) is applied on the above-mentioned antistatic layer (1B). It dried at 90 degrees C for 5 minutes, after making 60 moreW/cm of Hazama products harden the high pressure mercury vapor lamp of 2 for 4 seconds from the distance of 10cm of front faces of a film and considering as a hardening coat layer (1B), it rolled round, and protection film 1B for polarizing plates was produced. Thickness of this ultraviolet-rays hardenability resin layer was set to 3 micrometers.

[0213] A <in-line spreading sample> following TAC dope is filtered through a filter. The cast is carried out on an endless stainless steel belt so that desiccation thickness may be set to 80 micrometers from a pressurization-under pressurization dice. Make it dry on a belt and a belt exfoliates the dope film of 100% of residual solvents from a belt just before 1 round. Then, with a roll conveyance system dryer, the following antistatic-by the way coating liquid constituent (1) of 20% of residual solvents is applied so that it may become 20 ml/m2. After drying for 1 minute and considering as an antistatic layer (C1), it applies continuously so that it may become 20 ml/m2 about an easy-bonding layer coating liquid constituent (1) in an opposite side. It applies on an antistatic layer (C1) so that it may dry for 1 minute, may consider as an easy-bonding layer (C1), it may continue further, the following ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (1) may be continued and it may become 25 ml/m2 (the thickness after a desiccation exposure is 3 micrometers). Make it dry at 90 degrees C for 1 minute, and continue, and ****** the Hazama product for 4 seconds from the distance of 10cm of the front face of a film for the high pressure mercury vapor lamp of 2 60W/cm, and it considers as a hardening coat layer (C1). Furthermore, it rolled round in the place where desiccation was continued and the residual solvent of a TAC film became 3% or less, and protection film 1C for polarizing plates was produced.

<<antistatic coating liquid constituent (1) >>

IP-1 [] The 0.5 weight section Water One weight section 5% acetone solution of cellulose diacetate (it omits Following DAC) Ten weight sections Diethylene glycol Two weight sections Methanol 43 weight sections Acetone 45 weight sections <<easy-bonding layer coating liquid constituent (1) >>

5% acetone solution of UP-1 20 weight sections Water Two weight sections A methanol 38 weight sections Acetone 40 weight sections <ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (1) >>

Polyester acrylate resin (product made from SOMAR Industry trade name SOMAKOTO TF-232) 50 weight sections Photopolymerization initiator (Ciba-Geigy trade name IRUGAKYUA 184)

Three weight sections Ethyl acetate 30 weight sections Toluene 20 weight sections.

[0215] << TAC dope>> The TAC film production dope (viscous liquid) was produced using the dissolution iron pot by the presentation as following.

[0216]

TAC 1855kg TPP 185kg A methylene chloride / ethanol mixed liquor (9/1-fold quantitative ratio)

9791kg Ultraviolet ray absorbent (1) * 90kg * ultraviolet ray absorbent (1) is 2-ethylhexyl-2-cyano. They are -3 and 3'-diphenyl acrylate.

[0217] (Production of protection film 2 for polarizing plates A, 2B, and 2C) Each coating liquid constituent (1) of the protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates was changed into ** (2), and protection film sample 2 for polarizing plates A, 2B, and 2C were produced like the above-mentioned protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates.

[0218]

<<antistatic layer coating liquid constituent (2) >>

IP-13 [] The 0.5 weight section Water One weight section A diethylene glycol Two weight sections Methanol 37 weight sections Acetone 50 weight sections <<easy-bonding layer coating liquid constituent (2) >>

UP-1 The 0.5 weight sections Ethyl acetate 50 weight sections Acetone 50 weight sections <ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (2) >>

Polyester acrylate system resin and polyurethane acrylate system resin (trade name EXG by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) 45 weight sections Particle silica (trade name SAIRIA 431 made from Fuji SHIRISHIA Chemistry) Five weight sections Toluene 25 weight sections Ethyl acetate The 25 weight sections above-mentioned constituent was distributed by the ultrasonic disperser for 30 minutes, and it considered as coating liquid.

[0219] Protection film 2for polarizing plates A, (Production of the protection films 3A, 3B, and 3C for polarizing plates) Changed the antistatic layer coating liquid constituent (2) of 2B and 2C into ****** (3), and also each coating liquid of protection film 2for polarizing plates A, 2B, and 2C is left as it is. Like the above-mentioned protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates, intermittent spreading, Continuous spreading or in-line spreading was performed, and desiccation and UV irradiation were performed, after ****(ing) an antistatic layer (3A, 3B, and 3C), an easy-bonding layer (3A, 3B, and 3C), and a hardening coat layer (3A, 3B, and 3C), it rolled round, and the protection films 3A, 3B, and 3C for polarizing plates were produced.

<<antistatic layer coating liquid constituent (3) >>

IP-16 [] The 0.5 weight section Water One weight section Ethylene glycol Two weight sections Methanol 77 weight sections Dimethylformamide 20 weight sections.

[0221] The easy-bonding layer coating liquid constituent (2) of protection film 2for polarizing plates A, 2B, and 2C (Production of the protection films 4A, 4B, and 4C for polarizing plates) The same others Change the following antistatic layer coating liquid constituent (2) into ** (4), and an ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (2) is changed into ** (3). Intermittent spreading, continuous spreading, or in-line spreading is performed like Samples 1A, 1B, and 1C. Desiccation and UV irradiation were performed, after ****(ing) an antistatic layer (4A, 4B, and 4C), an easy-bonding layer (4A, 4B, and 4C), and a hardening coat layer (4A, 4B, and 4C), respectively, it rolled round, and the protection films 4A, 4B, and 4C for polarizing plates were produced. In addition, the protection film for polarizing plates using these samples has anti-dazzle property.

<<antistatic layer coating liquid constituent (4) >>

IP-19 [] The 0.5 weight section Water One weight section A diethylene glycol Two weight sections Methanol 47 weight sections Acetone 50 weight sections <
 47 weight sections
 50 weight sections
 10 might section weight sections

Polyfunctional acrylate system resin (trade name ADEKAOPUTO by Asahi Denka Kogyo K.K. MA KR-566) 30 weight sections Polymethacrylic acid methyl acrylate particle (Soken Chemical & Engineering trade name MX-300 mean particle diameter of 3 micrometers) The 1.8 weight sections Toluene 70 weight sections.

[0223] PC film with a thickness [of marketing by Teijin, Ltd.] of 80 micrometers is used instead of the TAC film of the transparency plastic film of the protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates. (Production of the protection films 5A, 5B, and 5C for polarizing plates) Corona discharge is carried out to both sides of PC film by the strength of 20W[/m] 2 and min. Like the protection films 1A and 1B for polarizing plates, an antistatic coating liquid constituent (1), Intermittent spreading and continuous spreading are performed for an easy-bonding layer coating liquid constituent (1) and an ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (1). Desiccation and UV irradiation were performed, after ****(ing) an antistatic layer (5A and 5B), an easy-bonding layer (5A and 5B), and a hardening coat layer (5A and 5B), it rolled round, and the protection films 5A and 5B for polarizing plates were produced.

[0224] Moreover, the TAC dope of protection film 1C for polarizing plates was changed into following PC dope, and protection film 5C for polarizing plates of in-line spreading was produced.

[0225] <<PC dope>> PC film production dope (viscous liquid) was produced using the dissolution iron pot by the presentation as following.

[0226]

1855kg (2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t- buthylphenyl) mold, viscosity average molecular weight 40,000) of PC resin A methylene chloride / ethanol mixed liquor (9/1-fold quantitative ratio)

9791kg Ultraviolet ray absorbent (2) * 90kg * ultraviolet ray absorbent (2) is 2. -(2'-hydroxy-5'- methylphenyl)- It is BEZOTORI

azole

[0227] << PC in-line spreading>> Filter the above-mentioned dope through a filter, and the cast is carried out on an endless stainless steel belt so that desiccation thickness may be set to 80 micrometers from a pressurization-under pressurization dice. Make it dry on a belt and a belt exfoliates the dope film of 100% of residual solvents from a belt just before 1 round. Then, with a roll conveyance system dryer, the following antistatic-by the way coating liquid constituent (1) of 20% of residual solvents is applied so that it may become 20 ml/m2. After drying for 1 minute and considering as an antistatic layer (5C), it applies continuously so that it may become 20 ml/m2 about an easy-bonding layer coating liquid constituent (1) in an opposite side. It applies on an antistatic layer (5C) so that it may dry for 1 minute, may consider as an easy-bonding layer (5C), it may continue further, an ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (1) may be continued and it may be set to 25ml/m2 (the thickness after a desiccation exposure is 3 micrometers). Make it dry at 90 degrees C for 1 minute, and continue, and ****** the Hazama product layer for 4 seconds from the distance of 10cm of the front face of a film for the high pressure mercury vapor lamp of 2 60W/cm, and it considers as a hardening coat layer (5C). Furthermore, it rolled round in the place where desiccation was continued and the residual solvent of PC film became 3% or less, and protection film 5C for polarizing plates was produced. [0228] (Production of protection film 6C for polarizing plates) Changed the antistatic layer coating liquid constituent (4) of protection film 4C for polarizing plates into ** (5), and also Using the same coating liquid constituent as protection film 4C for polarizing plates, in-line spreading was performed similarly and desiccation and UV irradiation were performed, after ****(ing) an antistatic layer (6C), an easy-bonding layer (6C), and a hardening coat layer (6C), it rolled round, and protection film 6C for polarizing plates was produced. [0229]

<<antistatic layer coating liquid constituent (5) >>

IP-14 [] The 0.5 weight section Water One weight section A diethylene glycol Two weight sections A methanol 37 weight sections An acetone Changed the antistatic layer coating liquid constituent (4) of protection film 4C for 50 weight sections (production of protection film 7C for polarizing plates) polarizing plates into ** (6), and also Using the same coating liquid constituent as protection film 4C for polarizing plates, in-line spreading was performed similarly and desiccation and UV irradiation were performed, after ****(ing) an antistatic layer (7C), an easy-bonding layer (7C), and a hardening coat layer (7C), it rolled round, and protection film 7C for polarizing plates was produced.

<<antistatic layer coating liquid constituent (6) >>

IP-10 [] The 0.5 weight section 5% acetone solution of DAC Ten weight sections Water One weight section A diethylene glycol Two weight sections A methanol 27 weight sections acetone 30 weight sections Ethyl acetate 25 weight sections Isopropyl alcohol Five weight sections.

[0231] (Production of the protection films 8A, 8B, and 8C for polarizing plates) On the easy-bonding layer (1A, 1B, and 1C) of the protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates, a PVA system hydrophilic-property layer coating liquid constituent (1) so that it may be set to 20ml/m2 About protection film 1for polarizing plates A, let out from a roll, and intermittent spreading is performed. Moreover, after the protection films 1B and 1C for polarizing plates performed continuation spreading and in-line spreading, and it dried and they ****(ed) the PVA system hydrophilic-property layer (8A, 8B, and 8C) before rolling them round, they were rolled round, and they produced the protection films 8A, 8B, and 8C for polarizing plates.

<< PVA system hydrophilic-property layer coating liquid constituent (1) >>

Polyvinyl alcohol (average-degree-of-polymerization [of 1500 more than], and saponification degree % of 99.5 mols) The 0.5 weight sections Saponin (surfactant by Merck Co.) The 0.03 weight sections Water 50 weight sections Methanol 50 weight sections.

[0233] (Production of the protection films 9C, 10C, and 11C for polarizing plates) The protection films 2C, 3C, and 4C for polarizing plates in the process currently produced, respectively Perform in-line spreading like protection film 8C for polarizing plates on each, and and (3C) (4C) dries. before irradiating ultraviolet rays -- the above-mentioned PVA system hydrophilic-property layer coating liquid constituent (1) -- an easy-bonding layer (2C) -- Ultraviolet rays are irradiated at each ultraviolet-rays hardenability resin layer by which sets to a PVA system hydrophilic-property layer (2C) and (3C) 4C, and spreading desiccation has already been carried out succeedingly. A hardening coat layer (9C), (10C) and (11C) -- ** -- rolling up after carrying out -- the protection films 9C, 10C, and 11C for polarizing plates were produced, respectively.

(Production of protection film 12C for polarizing plates) Changed the antistatic coating liquid constituent (1) of protection film 1C for polarizing plates into the following antistatic coating liquid constituent (7), and it considered as the antistatic layer (12C), and also the protection film for polarizing plates (12C) was produced like protection film 1C for polarizing plates. In addition, this easy-bonding layer was made into the easy-bonding layer (12C).

<<antistatic coating liquid constituent (7) >>

IP-1 [] The 0.5 weight section Water One weight section A diethylene glycol Two weight sections A methanol 52 weight sections An acetone The antistatic coating liquid constituent (4) of protection film 4A for 45 weight sections (production of protection film 13A for polarizing plates) polarizing plates was changed into the following antistatic coating liquid constituent (8), and also the protection film for polarizing plates (13A) was produced like protection film 4A for polarizing plates. In addition, this easy-bonding layer was made into the easy-bonding layer (13A).

<<antistatic coating liquid constituent (8) >>

HP-2 The 0.5 weight section 5% acetone solution of DAC Ten weight sections A diethylene glycol Two weight sections A methanol 52 weight sections An acetone 35 weight sections Water The antistatic coating liquid constituent (4) of protection film 4C for 1 weight section (production of protection film 14C for polarizing plates) polarizing plates was changed into the following antistatic coating liquid constituent (9), and also the protection film for polarizing plates (14C) was produced like protection film 4C for polarizing plates. In addition, this easy-bonding layer was made into the easy-bonding layer (14C). [0236]

<<antistatic coating liquid constituent (9) >>

HP-1 The 0.5 weight section 5% acetone solution of DAC Ten weight sections Water Five weight sections A diethylene glycol Two weight sections A methanol 52 weight sections An acetone The antistatic coating liquid constituent (1) of protection film 1B for 35 weight sections (production of protection film 15B for polarizing plates) polarizing plates was changed into the following antistatic coating liquid constituent (10), and also the protection film for polarizing plates (15B) was produced like protection film 1B for polarizing plates. In addition, this easy-bonding layer was made into the easy-bonding layer (15B).

<<antistatic coating liquid constituent (10) >>

HP-3 The 0.5 weight section 5% acetone solution of DAC Ten weight sections Water One weight section A diethylene glycol Two weight sections A methanol 52 weight sections An acetone The antistatic coating liquid constituent (1) of protection film 1C for 35 weight sections (production of protection film 16C for polarizing plates) polarizing plates was changed into the antistatic coating liquid constituent (11), and also the protection film for polarizing plates (16C) was produced like protection film 1C for polarizing plates. In addition, this easy-bonding layer was made into the easy-bonding layer (16C). [0238]

<<antistatic coating liquid constituent (11) >>

K-1 [] The 0.5 weight section 5% acetone solution of DAC Ten weight sections A methanol 55 weight sections An acetone Spreading desiccation of the PVA system hydrophilic-property coating liquid constituent (1) of protection film 12C for polarizing plates is further carried out on the easy-bonding layer (12C) of protection film 12C for 35 weight sections (production of protection film 17C for polarizing plates) polarizing plates. The PVA system hydrophilic-property layer (13C) was prepared, and the protection film for polarizing plates (17C) was produced.

[0239] (Production of protection film 18C for polarizing plates) On the easy-bonding layer (14C) of protection film 14C for polarizing plates, spreading desiccation of the PVA system hydrophilic-property coating liquid constituent (1) of protection film 14C for polarizing plates was carried out further, the PVA system hydrophilic-property layer (15C) was prepared, and protection film 18C for polarizing plates was produced.

[0240] (Production of protection film 19B for polarizing plates) On the easy-bonding layer (15B) of protection film 15B for polarizing plates, spreading desiccation of the PVA system hydrophilic-property coating liquid constituent (1) of protection film 15B for polarizing plates was carried out further, the PVA system hydrophilic-property layer (17B) was prepared, and protection film 19B for polarizing plates was produced.

[0241] (Creation of the protection films 20A and 21A for polarizing plates)

-- intermittent processing and saponification processing>> -- spreading desiccation of the antistatic layer coating liquid constituent (8) same on one side as protection film 13A for polarizing plates was carried out at the TAC film (Konica tuck KC80UV-L) with a thickness [by Konica Corp.] of 80 micrometers, and it considered as the antistatic layer (20A), and rolled round. Next, it let out this film, spreading desiccation and UV irradiation were performed for the ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent (3) same on it as protection film 4A for polarizing plates, and it rolled round as a film [finishing / one side processing] which has an antistatic layer (20A) and a hardening coat layer (20A). Next, in the saponification processing facility, immersion saponification processing was continuously performed in 8% of the weight of the 60-degree C sodium-hydroxide water solution for 5 minutes, rinsing desiccation was fully carried out, this film was rolled round, and it was referred to as protection film 20for polarizing plates A. To the saponification processing side, the same PVA system hydrophilic-property layer coating liquid constituent (1) as protection film 8A for polarizing plates was applied, it dried in still more nearly another Rhine, and this film by which one side hydrophilization was carried out was used as the PVA system hydrophilic-property layer (21A), and was rolled round. The protection film for polarizing plates obtained by these was set to 21A.

[0242] Production>> of << polarizing element film It was immersed in the following dyeing solution for 2 minutes, uniaxial stretching of the polyvinyl alcohol film with a thickness of 120 micrometers was increased 4 times at 50 degrees C in the lengthwise direction, and the polarizing element film was obtained.

Dyeing solution: Iodine One weight section Potassium iodide Two weight sections Boric acid Four weight sections Water Production [of a 93 weight sections << polarizing plate]>>

<<p>polarizing plate production-1>> Both sides of the above-mentioned polarizing element film are immersed in the 30-degree C water (some surfactant is included) as an adhesion assistant for 2 seconds. A squeeze is lightly carried out with a squeeze roller, and water is cut. Immediately to the both sides It put between the sticking-by-pressure roller of two superposition at the easily-adhesive side of the protection film for polarizing plates or PVA system hydrophilic-property stratification plane which it let out from the roll of two of the same configuration, and 3kg /was stuck by pressure by the pressure of 2 mm, and it dried for 3 minutes, conveying with a roller by the 100-degree C air bath, and the polarizing plate was created.

[0244] << polarizing plate production-2>> The water as an adhesion assistant of the polarizing plate production -1 was changed into the following PVA liquid, and also the polarizing plate was produced like the polarizing plate production -1. [0245]

Adhesion assistant (PVA liquid): PVA (viscosity-average-molecular-weight [of 1500 more than], and saponification degree % of 99.5 mols)

Two weight sections Surfactant The 0.5 weight sections Water Polarizing plates 1A, 1B, and 1C were produced by the approach of the polarizing plate production -1 using the protection films 1A, 1B, and 1C for 98 weight sections (production of polarizing plates A [1], B [1], and 1C) polarizing plates.

[0246] (Production of polarizing plates 2C, 3C, and 4C) Polarizing plates 2C, 3C, and 4C were produced in order by the approach of the polarizing plate production -1 using the protection films 2C, 3C, and 4C for polarizing plates.

[0247] (Production of polarizing plates 5A, 5B, and 5C) Polarizing plates 5A, 5B, and 5C were produced by the approach of the polarizing plate production -2 using the protection films 1A, 1B, and 1C for polarizing plates.

[0248] (Production of polarizing plates 6C, 7C, and 8C) Polarizing plates 6C, 7C, and 8C were produced in order by the approach of the polarizing plate production -2 using the protection films 2C, 3C, and 4C for polarizing plates.

[0249] (Production of polarizing plates 9A, 9B, and 9C) Polarizing plates 9A, 9B, and 9C were produced by the approach of the

polarizing plate production -1 using the protection films 8A, 8B, and 8C for polarizing plates.

[0250] (Production of polarizing plates 10C, 11C, and 12C) Polarizing plates 10C, 11C, and 12C were produced in order by the approach of the polarizing plate production -1 using the protection films 9C, 10C, and 11C for polarizing plates.

[0251] (Production of polarizing plates 13A, 13B, and 13C) Polarizing plates 13A, 13B, and 13C were produced by the approach

of the polarizing plate production -2 using the protection films 8A, 8B, and 8C for polarizing plates.
[0252] (Production of polarizing plates 14C, 15C, and 16C) Polarizing plates 14C, 15C, and 16C were produced in order by the approach of the polarizing plate production -2 using the protection films 9C, 10C, and 11C for polarizing plates. [0253] (Production of polarizing plates 17C, 18A, 19C, 20C, 21B, 27A, and 28A) Polarizing plates 17C, 18A, 19C, 20C, 21B,

27A, and 28A were produced in order by the approach of the polarizing plate production -1 using the protection films 12C, 13A, 17C, 18C, 19B, 20A, and 21A for polarizing plates.

[0254] (Production of polarizing plates 22C, 23A, 24C, 25C, 26B, 29A, and 30A) Polarizing plates 22C, 23A, 24C, 25C, 26B, 29A, and 30A were produced in order by the approach of the polarizing plate production -2 using the protection films 12C, 13A, 17C, 18C, 19B, 20A, and 21A for polarizing plates.

[0255] The above-mentioned protection film sample for polarizing plates and a polarizing plate sample are shown in a chart. [0256]

[Table 1]

| 保護 | 71 LANO. | フ・ラスチック | 帯電防 | 止層 | 紫外線硬化 | 恩接着磨 | PVA X | 備考 |
|-----|----------|---------|---------------|---------|--------|------|-------|-----|
| No. | 塗布形成 | フィルム種 | 带锯防止剂 | ハ・インタニー | | | 親水性層 | |
| 1 | A | TAC | I P-1 | DAC | TF-232 | (1) | - | 本発明 |
| 1 | В | • | * | • | • | 1 | _ | • |
| 1 | С | • | 0 | • | • | | _ | • |
| 2 | A | • | IP-13 | _ | EXG | (2) | - | , |
| 2 | В | 0 | ٠ | - | • | + | _ | ٥ |
| 2 | С | • | * | - | • | + | ~ | 4 |
| 3 | A | * | 1P-16 | _ | • | | - | * |
| 3 | В | • | • | _ | * | * | _ | * |
| 3 | С | * | P | - | * | * | _ | , |
| 4 | Α | • | IP-19 | _ | KR-566 | 4 | - | |
| 4 | В | ø | , | • | ٠ | • | | • |
| 4 | С | • | • | - | • | 4 | _ | • |
| 5 | A | PC | IP-1 | DAC | TF-232 | (1) | _ | |
| 5 | В | • | 4 | 0 | • | 4 | _ | * |
| 5 | С | • | | ٥ | ٠ | * | - | * |
| 6 | С | TAC | I P-14 | • | KR-566 | (2) | - | + |
| 7 | С | • | I P-10 | DAC | * | • | | , |
| 8 | A | • | I P-1 | | TF-232 | (1) | (1) | |
| 8 | В | • | • | • | + | + | • | • |
| 8 | C | • | • | • | + | | ٠ | ٥ |
| 9 | С | + | I P-13 | - | EXG | (2) | | , |
| 10 | С | • | I P~16 | | ٥ | ٥ | • | |
| 11 | C | ٠ | IP-19 | - | KR-566 | , | • | , |
| 12 | С | • | I P-1 | _ | | (1) | _ | 比較例 |
| 13 | | • | HP-2 | DAC | KR-566 | (2) | | |
| 14 | С | ٠ | HP-1 | 0 | • | + | | * |
| 15 | В | | H P-3 | • | TF-232 | (1) | _ | • |
| 16 | С | • | K-1 | 0 | • | * | - | + |
| 17 | С | • | I P-1 | - | • | (1) | (1) | , |
| 18 | С | • | HP-1 | DAC | KR-566 | (2) | ., | * |
| 19 | В | * | HP-3 | | TF-232 | (1) | • | |
| 20 | A | | H <i>P</i> -2 | • | KR-566 | 酸化処理 | _ | |
| 21 | A | • | | * | • | - | (1) | , |

[0257][Table 2]

| 偏光 | 板No. | プラスチック | 帯電 | 防止層 | 紫外線硬化 | 易接着層 | PVA系 | 接着 | 保護フイルム | 備考 |
|----------|----------|--|--------------|------------|-----------|-------|------|--------------|--------|----------|
| No. | 途布 形成 | フイルム | 帯電 防止剤 | バインダー | 樹脂種 | **** | 親水性層 | 助剤 | No. | אע |
| 1 | A | TAC | I P - 1 | DAC | TF-232 | (1) | = | 1 | 1 A | 本発明 |
| 1 | В | 7 | " | " | " | TT TT | | ' | 1 8 | 平光明 |
| 1 | 0 | n | " | " | " | n | _ | - | 1 0 | " |
| 2 | _ ပ | TAC | I P-13 | _ | EXG | (2) | _ | 7 | 2 C | <u>"</u> |
| 3 | С | n | I P-16 | _ | 11 | n | | n | эč | " |
| 4 | C | 17 | I P-19 | | KR-566 | п | _ | n | 4 C | " |
| 5 | Α | PC | I P 1 | DAC | TF-232 | (1) | _ | 2 | 1 A | 77 |
| 5 | В | " | n n | 11 | ıı, | 11 | _ | <u> </u> | 1 B | ,, |
| 5 | C | " | " | " | H | # | _ | п | 1 C | " |
| 6 | С | TAC | P-13 | | EXG | (2) | _ | 1) | 2 C | " |
| 7 | С | " | IP-16 | | " | " | _ | " | 3 C | " |
| 8 | С | " | IP-19 | _ | KR-566 | " | | # | 4 C | " |
| 9 | Α | " | IP-1 | DAC | T F - 232 | (1) | (1) | <u> </u> | 8 A | 11 |
| 9 | В | N | " | " | п | " | N | " | 8 B | " |
| 9 | C | U | " | | 77 | " | и | " | 8 C | " |
| 10 | C | | IP-13 | | EXG | (2) | W | " | 9 C | " |
| 11 | С | <u>"</u> | IP-16 | _ | " | " | | 77 | 10 C | " |
| 12 | С | | P-19 | | KR-566 | " | " | " | 11C | " |
| 13 | A | | IP-1 | DAC | T F -232 | (1) | 7 | 2 | 8 A | " |
| 13 | В | " | " | " | 11 | " | " | <i>"</i> j | 8 B | # |
| 13 | _c | n | | n n | " | " | 7 | " | 8 C | |
| 14 | C | if | IP-13 | | EXG | (2) | 77 | " | 9 C | " |
| 15 | č | 0 | IP-16 | | | f7 | " | " | 10 C | " |
| 16 | ç | - fi | IP-19 | | KR-566 | η | 77 | " | 11 C | |
| 17 | Ç | 7 | IP-1 | | TF-232 | (1) | | 1 | 12 C | 比較例 |
| 18 19 | A | | HP-2 | DAC | KR-566 | (2) | | # | 13A | 17 |
| 20 | C | " | IP-1 | ! | KF-232 | (1) | (1) | // | 17 C | 17 |
| 21 | В | | HP-1 | DAC | KR-565 | (2) | , a | " | 18C | H |
| 22 | C | | HP-3 | " | TF-232 | (1) | li . | " | 19B | # |
| 23 | Ä | | IP-1 | | TF-232 | (1) | | 2 | 12 C | Ħ |
| 24 | c | | HP-2 | DAC | KR-566 | (2) | | # | 13 A | ll . |
| 25 | č | | IP-1 HP-1 | | KF-232 | (1) | (1) | " | 17 C | # |
| 26 | B | | HP-3 | DAC | KR-566 | (2) | " | " | 18 C | # |
| 27 | A | | HP-3 | U II | KF-232 | (1) | " | " | 19 B | " |
| 28 | A | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | | <u> </u> | KR-566 | 鹸化処理 | | 1 | 20 A | H |
| 29 | A | <i>H</i> | # | - " | " | | (1) | n | 21 A | A |
| 30 | A | | # | " | <u>"</u> | n | | 2 | 20 A | 11 |
| 30 | | | | | T . | H | (1) | 77 | 21 A | " |

[0258] :<<antistatic engine-performance>> which describes the measurement and the evaluation approach concerning below [evaluation approach] this invention

(1) After carrying out gas conditioning of the protection film for polarizing plates under the conditions of 23 degrees C and 30% RH for 6 hours, the surface resistivity of the front face of a hardening coat was measured on these conditions with the insulation resistance measuring instrument (VE[by the Kawaguchi electrical-and-electric-equipment company]-30 mold).

[0259] (2) The surface specific resistance value change after heat-and-high-humidity processing: after putting on condition that 80 degrees C and 80%RH for 6 hours, gas conditioning was carried out to 23 degrees C and the conditions of 30%RH for 24 hours, and surface specific resistance was similarly measured on these conditions.

[0260] (3) The finished polarizing plate was cut down in the clean room in 30cmx25cm magnitude, the number of foreign matters, such as dust, was counted for the ten same samples on the shear dregs ten on these conditions, it was shown and the number estimated.

[0261] Abrasion-proof [<<] nature>>

(1) Apply correspondingly the pencil degree of hardness JISK5401, and measure by 100g of loads.

[0262] (2) Five ****s was rubbed having applied 1kg of loads by steel wool degree-of-hardness steel wool (#0000), the blemish stuck, and condition was visually judged as following.

The front face of the adhesive test hardening coat layer of a hardening coat layer is received in the razor blade of single edge in a field. Slitting at the include angle of 90 degrees (1) Width of face of 30mm, The depth is put into the front face of transparent plastic film at extent small carried out. The cellophane tape of commercial 25mm width of face is incised, and the end of a tape is left and stuck ranging over a part. The rate of area that had by hand, pulled forcibly the end of the tape which is not stuck as horizontally as possible, removed [grind a it top against plastics or a metal with a curved surface, made it paste up,] it, and the hardening coat layer to the tape area stuck from the slitting line was removed was evaluated as following.

A: D whose area percentage whose area percentage of which B:exfoliation was done of having not exfoliated at all was about 10% or less, and of which C:exfoliation was done was about 10 - 30%: the area percentage of having exfoliated was about 30% or more.

[0265] (2) After processing the protection film for adhesive trial polarizing plates after heat-and-high-humidity processing of a hardening coat layer for 500 hours in 80 degrees C and the oven set as the conditions of RH 95%, neglect cooling was carried out in 23 degrees C and the room of 55%RH, the stripped plane product came out comparatively and the approach as the above (1)

that it was the same 24 hours after estimated similarly.

[0266] (3) Attach an acrylic binder in the center of the polarizing plate sample started in the adhesive trial 6cmx8cm magnitude after high temperature processing of a polarizing plate, and stick a polarizing plate on the prepared glass plate temporarily. In this way, after standing and setting the glass plate which attached the produced test piece into 80 degrees C and the oven set as the conditions of RH 20% and processing it for 1000 hours, neglect cooling was carried out in 23 degrees C and the room of 55%RH, and viewing estimated the condition of exfoliation 24 hours after.

A: B: without the part of a membranous relief -- the part of a membranous relief -- the circumference -- less than [1mm] C: -- the part of a membranous relief -- the circumference -- range [of 3-5mm] E: -- the part of a membranous relief amounted to 6mm or more from the circumference.

[0268] (4) Attach an acrylic binder in the center of the polarizing plate sample started in the adhesive trial 6cmx8cm magnitude after heat-and-high-humidity processing of a polarizing plate, and stick a polarizing plate on the prepared glass plate temporarily. In this way, after standing and setting the glass plate which attached the produced test piece into 80 degrees C and the oven set as the conditions of RH 95% and processing it for 1000 hours, neglect cooling was carried out in 23 degrees C and the room of 55% RH, and viewing estimated the condition of exfoliation the above (3) similarly 24 hours after.

[0269] <<spreading nature>> The turbulence of spreading after irradiating after desiccation and ultraviolet rays when an antistatic coating liquid constituent is applied to transparent plastic film and an ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent is applied on it as an antistatic layer, and considering as a hardening coat layer, or the heterogeneity of a layer is seen. In this case, it is guessed whether the behavior of an antistatic agent becomes [an antistatic layer] becoming the cause of turbulence in many cases a problem. After the turbulence of spreading is applied, it reflects tubing of the fluorescent lamp turned on to the spreading side in the place which passed 5 seconds or more, is projected, and observes the distortion or fine turbulence. In a hardening coat layer, a fluorescent lamp is projected and investigated similarly.

A: E D:fluorescent lamp C:fluorescent lamp B:fluorescent lamp a fluorescent lamp appears straightly is partially confused, and appears bends partially, and appears surges and appears : a fluorescent lamp reflects and is visible in spots.

[0271] << yield>> The ratio of the area of the protection film for polarizing plates of the usable zero defects to the area (die-length x width of face) of the first transparent plastic film of spreading or a polarizing plate is expressed with a percentage. To the area of transparent plastic film of die-length 1500mx width-of-face 1.3m yuan, this is a process and is expressed with the made rate of excellent article area which deducted the object for a loss by fault deletion of adhesion of the dust by the loss by the tape stopped to the winding core at the time of rolling round, the outer tape, wrapping of a roll, etc. or poor spreading nature, and electrification etc.

[0272] It examined and the sample which showed in Table 3 whether the antistatic engine performance, the abrasion-proof engine performance, and the adhesive ability of the protection film for example 1 polarizing plates would be compatible with what kind of antistatic-agent kind estimated. A test evaluation result is shown in Table 3.

[Table 3]

| 保護71%A 試料 | 帯電防止性能 表面比抵抗値(Ω / cm) | | 耐擦り傷性能 | | 接着 | | |
|--------------|--------------------------|-----------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
| No. | (1) | (2) | (1) | (2) | (1) | (2) | 7 |
| 1 A | 8×10° | 1 X 1 0 ¹⁰ | 6 H | A | В | В | 本発明 |
| 2 A | 3×10° | 5×10° | 6 H | A | В | В | , |
| 3 A | 2×10° | 4×10° | 6 H | A | В | В | , |
| 4 A | 1×10° | 2×10° | 6 H | Α | В | В | |
| 5 A | 8×109 | 1×10° | 6 H | A | В | В | • |
| 12C | 2×10 ² | 6×10 ¹² | 3 H | Α | С | D | 比較例 |
| 13A | 1×10 ² | 3×10° | 4 H | A | D | D | , |
| 14C | 1×10° | 5×10° | 4 H | Α | С | D | |
| 15B | 3×10 th | 8×10 ² | 3 H | Α | D | D | * |
| 16C | 5×10° | >1 014 | 5 H | A | D | D | |

[0274] Table 3 shows that the antistatic engine performance is inferior in the example of a comparison as compared with this invention, it is very inferior in adhesive ability, the protection film for polarizing plates of this invention is excellent in the antistatic engine performance to this, and the abrasion-proof engine performance, the antistatic engine performance, and adhesive ability are compatible, and excellent.

[0275] In the production process of the protection film for example 2 polarizing plates, in-line film production continuation spreading was compared with intermittent spreading, continuous spreading, and it. The test result was shown in Table 4. [0276]

[Table 4]

| 保護フィルム | 収率 | 塗布性 | 接着特性 | | 備考 |
|--------|-----|-----|------|-----|-----|
| No. | (%) | | (1) | (2) | |
| 1A | 93 | 8 | 8 | В | 本発明 |
| 18 | 96 | A-B | A | В | 0 |
| 1 C | 99 | Α | Α | Α | 1 |
| 2A | 94 | В | В | В | " |
| 28 | 97 | A | Α | В | " |
| 2 C | 99 | A | Α | Α | " |
| 3 A | 93 | В | В | В | " |
| 38 | 97 | A | A | В | " |
| 3 C | 99 | Α | A | Α | * |
| 4 A | 94 | В | В | В | " |
| 4B | 97 | A-B | Α | В | " |
| 4 C | 99 | A | Α | A | " |
| 5 A | 93 | В | В | В | # |
| 5B | 96 | A-B | Α | В | 4 |
| 5 C | 99 | Α | Α | Α | 1 |
| 12C | 88 | С | С | D | 比較例 |
| 13A | 83 | С | С | D | - |
| 14C | 81 | D | D | D | * |
| 15B | 82 | D | D | D | 11 |
| 16C | 77 | С | D | D | * |

[0277] Although, as for the difference of the engine performance by in-line film production continuation spreading, it turns out in the above-mentioned order that the yield of the spreading nature of an ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent and an adhesive property, and the protection film for polarizing plates is good at intermittent spreading of the protection film for polarizing plates of this invention, continuous spreading, and it, Table 4 shows excelling anyway. On the other hand, when in spreading of the ultraviolet-rays hardenability resin coating liquid constituent on a comparative antistatic layer spreading nature compares with this invention, and it is extremely inferior and a comparative antistatic agent is used, even if it is in-line film production continuation spreading, it turns out that the adhesive property of a hardening coat layer and the yield of the protection film for polarizing plates compare with this invention, and are remarkably inferior.

[0278] Test evaluation was carried out using the sample of Table 5 about the yield of the polarizing plate which was made to paste up the protection film for example 3 polarizing plates, and a polarizing element film, and was produced, an adhesive property, and the antistatic engine performance. About the trial of the antistatic engine performance, the number of the dust adhering to the polarizing plate made from the difference between an antistatic-agent kind or a process was counted according to the antistatic performance evaluation (3). Moreover, the adhesive property of a polarizing plate and the yield from the protection film for polarizing plates of a polarizing plate were investigated. Furthermore, it evaluated also about what carried out saponification processing of the polarizing element film adhesion side. A result is shown in Table 5.

[Table 5]

| 偏光板 | 収率 | 接着 | 特性 | 帯電防止性能 | 保護フィルム | 備考 |
|-----|-----|-----|-----|----------|--------|----------|
| No. | (%) | (3) | (4) | (3) (個数) | No. | |
| 1 A | 89 | A | B | 1 | 1 A | 本発明 |
| 1 B | 92 | Α | B | 0 | 1 B | • |
| 1 C | 95 | Α | B | 0 | 1 C | • |
| 2 C | 95 | A | В | 0 | 2 C | * |
| 3 C | 95 | Α | B | 0 | 3 C | • |
| 4 C | 95 | A | В | 0 | 4 C | * |
| 5 A | 89 | Α | A' | 1 | 1 A | <i>ϕ</i> |
| 5 B | 92 | Α | A | 0 | 1 B | |
| БC | 96 | Α | Α | 0 | 1 C | • |
| 6C | 95 | A | A | 0 | 2 C | |
| 7 C | 9 5 | A | Α | 0 | 3 C | * |
| 80 | 96 | Α | Α | 0 | 4 C | * |
| 9 A | 88 | Α | Α | 1 | 8 A | ٠ |
| 9 B | 9 2 | A | A | 0 | 8 B | ø |
| 9 C | 95 | A | Α | 0 | 8 C | • |
| 10C | 96 | A | Α | 0 | 9 C | + |
| 11C | 95 | A | Α | 0 | 10C | |
| 12C | 95 | Α | A | 0 | 11C | |
| 13A | 90 | A | A | 0 | 8 A | • |
| 13B | 92 | Α | Α | 0 | 8 B | P |
| 13C | 95 | Α | A | a | 8 C | * |
| 14C | 95 | A | A | 0 | 9 C | |
| 15C | 95 | Α | Α | O | 10C | * |
| 16C | 95 | A | A | 0 | 11C | • |
| 17C | 82 | A | B | 3 | 12C | 比較例 |
| 18A | 76 | Α | B | 10 | 13A | * |
| 19C | 82 | A | Α | 3 | 17C | 4 |
| 20C | 73 | Α | Α | 13 | 18C | 4 |
| 21B | 82 | Α | A | 10 | 19B | <i>ϕ</i> |
| 22C | 83 | A | A' | 3 | 12C | |
| 23A | 75 | Α | A' | 10 | 13A | + |
| 24C | 83 | Α | Α | 3 | 17C | 4 |
| 25C | 74 | Α | Α | 12 | 18C | 4 |
| 26B | 81 | Α | A | 11 | 19B | 4 |
| 27A | 71 | C | C | 3 | 20A | ∅ 、鹼化処理 |
| 28A | 70 | B' | C | 4 | D | 0 , + |
| 29A | 70 | C | C | 3 | 21A | |
| 30A | 69 | В | C | 4 | • | 4 , + |

注)A'及びB'はAとB及びBとCの中間の評価。

[0280] About the adhesion property, it ****** [the adhesive property of a polarizing element film and the protection film for polarizing plates] all and was good. Although the polarizing plates 27A, 28A, 29A, and 30A which performed saponification processing were a little inferior, they were not so bad as the difference. It was extent which the thing of in-line film production continuation spreading of the antistatic agent of this invention and continuous spreading does not almost have adhesion of dust, and is slightly seen in intermittent spreading about dust adhesion of the antistatic engine performance. Although it turned out also by in-line film production continuation spreading using a comparative antistatic agent that there is very many dust, there was little adhesion of the dust for washing in intermittent spreading which performed saponification processing. About yield, the amount of [of a tape] thickness imprints several volumes, and adhesion of dust also has the marks which stuck the tape in intermittent spreading by which yield repeats the bond of the tape to the roll heart of rolling up, and the tape stop of a volume end several times, and the rate of an excellent article (yield) fell. Moreover, in case saponification processing was carried out, yield was low by cutting a film sharply. The yield of a continuous spreading method and in-line film production continuation spreading was good, and especially the latter yield was very good. However, in-line film production continuation spreading of yield was [the thing using antistatic agents other than this invention] also very bad by dust adhesion etc.

[Effect of the Invention] By using the protection film for polarizing plates of this invention for the polarizing plate used for a liquid crystal display panel, there is almost no adhesion of an abrasion and dust in the protection film for polarizing plates, or a polarizing plate, there are few losses and cost can also offer a cheap polarizing plate.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-203810

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

| 20/34 MMR 7824-4 J 20/34 MMR 7824-4 J 20/34 MMR 7824-4 J 20/34 MMR 7824-4 J C 0 8 J 7/04 C 0 9 D 5/24 J を登請求 未請求 請求項の数18 OL (会 21) 出願番号 特願平8-11892 (71) 出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西郊 (72) 発明者 小林 敬 東京都日野市さら社内 (72) 発明者 森田 直子 | 技術表示箇所 |
|---|----------------|
| 20/34 MMR 7824-4 J 20/34 1 | |
| C 0 8 J 7/04 C 0 9 D 5/24 客査請求 未請求 請求項の数18 OL (金 (21) 出願者号 特願平8-11892 (71) 出願人 000001270 二二力株式会社 東京都新宿区西部 (72) 発明者 小林 徹 東京都日野市さる社内 (72) 発明者 森田 直子 東京都日野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田野市さる・東京都田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田 | MJY |
| C 0 9 D 5/24 PQW C 0 9 D 5/24 審査請求 未請求 請求項の数18 OL (会) (21) 出願分 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西郊 (72)発明者 小林 徹 東京都日野市さ会社内 (72)発明者 森田 直子東京都日野市さる 東京都日野市さる | MMR |
| 審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全元) 出願番号 特願平8-11892 (71) 出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西部 (72) 発明者 小林 徹 東京都日野市さら社内 (72) 発明者 森田 直子 東京都日野市さら | D |
| 審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全年) 1892 (71)出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西部 (72)発明者 小林 徹 東京都日野市さら社内 (72)発明者 森田 直子 東京都日野市さら | PQW |
| (22) 出願日 平成8年(1996) 1月26日 東京都新宿区西海 (72) 発明者 小林 徹 東京都日野市さい 社内 (72) 発明者 森田 直子 東京都日野市さい | 全 47 頁) 最終頁に続く |
| (22) 出願日 平成8年(1996) 1月26日 東京都新宿区西第 (72)発明者 小林 徹 東京都日野市さら 社内 (72)発明者 森田 直子 東京都日野市さら | |
| (72)発明者 小林 徹 東京都日野市さい 社内 (72)発明者 森田 直子 東京都日野市さい | |
| 東京都日野市さい 社内 (72)発明者 森田 直子 東京都日野市さい | 新宿1丁目26番2号 |
| 社内 (72)発明者 森田 直子 東京都日野市さ | |
| (72)発明者 森田 直子 東京都日野市さ | くら町1番地コニカ株式会 |
| 東京都日野市さ | |
| | |
| 社内 | くら町1番地コニカ株式会 |
| Link 4 | |
| (72)発明者 永安 浩一 | |
| 東京都日野市さ | くら町1番地コニカ株式会 |
| 社内 | |

(54) 【発明の名称】 偏光板用保護フィルム及び偏光板

(57)【要約】

【目的】 耐擦り傷性と帯電防止性を両立させ、ロスが 少なく、好収率のまたコストの低い偏光板用保護フィル ム及びこのフィルムを用いた偏光板を提供する。

【構成】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にアイオネン導電性ポリマーと疎水性バインダーを含有する帯電防止層、又はポリマー分子架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有し、他の面に親水性ポリマーを含有する易接着層又は該易接着層の上にPVA系親水性層を有する偏光板用保護フィルム及び該偏光板用保護フィルムを用いた偏光板。

【効果】 液晶表示装置パネルに用いる偏光板に、本発明の偏光板用保護フィルムを用いることにより、擦り傷やゴミの付着がほとんどなく、しかもロスの少く、コストの安い偏光板を提供出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にアイオネン導電性ポリマー及び疎水性バインダーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項2】 該透明フィルムの他の面に親水性ポリマーを含有する易接着層を有することを特徴とする請求項1に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項3】 該易接着層の上にPVA系親水性層を有することを特徴とする請求項2に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項4】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、塗布工程において途中巻き取ることなく設層されていることを特徴とする請求項1、請求項2又は請求項3に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項5】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、透明なプラスチックフィルムの製膜に続く塗布工程において途中巻き取ることなく設層されていることを特徴とする請求項4に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項6】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にアイオネン導電性ポリマー及び疎水性バインダーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有する偏光板用保護フィルムを、偏光素子フィルムの片面又は両面に有することを特徴とする偏光板。

【請求項7】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にアイオネン導電性ボリマー及び疎水性バインダーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有し、該透明プラスチックフィルムの他の面に親水性ボリマーを含有する易接着層又は該易接着層の上にPVA系親水性層を有する偏光板用保護フィルムが、偏向素子フィルムの片面又は両面に、該易接着層又は該PVA系親水性層を接して有することを特徴とする偏光板。

【請求項8】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、塗布工程において途中巻き取ることなく設層されている偏光板用保護フィルムが、偏向素子フィルムの片面又は両面に、該易接着層又は該PVA系親水性層を接して有することを特徴とする請求項7に記載の偏光板。

【請求項9】 該帯電防止層、該硬化皮膜層、該易接着層及び/又は該PVA系親水性層の各層が、透明なプラスチックフィルムの製膜に続く塗布工程において途中巻き取ることなく設層されていることを特徴とする請求項

7又は請求項8に記載の偏光板。

護フィルム。

【請求項10】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にポリマー分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項11】 該透明なプラスチックフィルムの他の面に親水性ポリマーを含有する易接着層を有することを特徴とする請求項10に記載の偏光板用保護フィルム。 【請求項12】 該易接着層の上にPVA系親水性層を有することを特徴とする請求項10に記載の偏光板用保

【請求項13】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、 塗布工程において途中巻き取ることなく設層されている ことを特徴とする請求項10、請求項11又は請求項1 2に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項14】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、透明なプラスチックフィルムの製膜に続く塗布工程において途中巻き取ることなく設層されていることを特徴とする請求項13に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項15】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にポリマー分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有する偏光板用保護フィルムを、偏光素子フィルムの片面又は両面に有することを特徴とする偏光板。

【請求項16】 透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面にポリマー分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有し、該透明フィルムの他の面に親水性ポリマーを含有する易接着層又は該易接着層の上にPVA系親水性層を有する偏光板用保護フィルムが、偏向素子フィルムの片面又は両面に、該易接着層又は該PVA系親水性層を接して有することを特徴とする偏光板。

【請求項17】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、塗布工程において途中巻き取ることなく設層されている偏光板用保護フィルムが、偏向素子フィルムの片面又は両面に、該易接着層又は該PVA系親水性層を接して有することを特徴とする請求項16に記載の偏光板。

【請求項18】 該帯電防止層、該硬化皮膜層及び該易接着層又は該易接着層と該PVA系親水性層の各層が、透明なプラスチックフィルムの製膜に続く塗布工程において途中巻き取ることなく設層されていることを特徴と

する請求項16又は請求項17に記載の偏光板。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示装置の偏光板に用いられる偏光板用保護フィルムに関し、詳しくは帯電防止性、耐擦り傷性及び易接着性が付与した液晶表示装置の偏光板に用いられる偏光板用保護フィルム及び該偏光板用保護フィルムが偏向素子フィルムの片面又は両面に有する偏光板に関する。

[0002]

【従来の技術】ワープロ、パソコン、テレビ、あるいは計器類等の各種ディスプレイは、その表面をガラスやプラスチック板等の透明保護基盤を通して、文字や図形等の視覚情報が観察されるようになっている。また、最近では上記機器類のディスプレイの多くは液晶表示装置になって来ている。液晶表示装置には、液晶画像を信号通りに表示するために二枚の偏光板が用いられている。偏光板は、通常、ヨウ素及び/又は二色性染料を吸着させ染着させたポリビニルアルコール(以下PVAと略す)系フィルムを一定方向に延伸配向させた偏光素子フィルムと該偏向素子フィルムを保護する偏光板用保護フィルム等からなっている。

【0003】偏光板用保護フィルムとは、偏光素子フィルムの両面に透明なプラスチックフィルムが接着されて出来ている偏光板を保護しているいろいろな機能が付加された透明なプラスチックフィルム複合体のことをいう。

【0004】このような偏光板の表面の上記透明性プラスチックフィルムは、一般に傷が付き易いこと、静電気が起き易いこと、薬品に犯され易いこと等の欠点があった。偏光板または液晶表示装置の組み立て工程において、上記欠点が起これば、歩留まりが低下したり、また製品となった後でもこれらの欠点は起こる可能性が高く、商品の信頼性という点からも好ましくなかった。例えば、静電気障害により生じる液晶表示装置の誤作動は商品として致命的な欠陥となっていた。

【0005】ところで、偏光板用保護フィルムの透明なプラスチックフィルムとしてのセルローストリアセテートフィルムの表面に紫外線硬化性樹脂からなる硬化塗膜を設けた耐擦り傷性の保護フィルムが、例えば特開平5-162261号に開示されている。

【0006】上記の如き静電気障害を防止するために、保護フィルムの表面に、カーボンブラック等の導電性フィラーを配合した帯電防止塗料層を形成する、例えば特開平6-51122号の方法が提案されており、また、イオンコンプレックス型の界面活性剤を含む塗料を用いて帯電防止を図ったものもあった。

【0007】しかしながら、上記導電性フィラーを配合 した帯電防止塗料により帯電防止層を形成したものは、 導電性フィラーが異物として見えてしまい、塗膜層のへ イズ値が上がり、透明性が低下し商品としての価値が損なわれるという欠点があった。また、イオンコンプレックス型の界面活性剤を用いたものはその表面比抵抗値が湿度変化など環境に作用され易く、耐久性に欠けるという問題があった。

【0008】特開平6-123806号には種々のイオン性高分子化合物の帯電防止剤が記載されているが、擦り傷に対する耐性はほとんど見られなかった。

【0009】従来の偏光板用保護フィルムには耐擦り傷性、帯電防止効果がほとんどないため、加工の過程で擦り傷が付いたり、ゴミが付着する等、ロスの増大を招いたり、欠陥商品につながるおそれがあった。このため、仮の保護フィルムを偏光板用保護フィルムの各表面に仮に接着させ、次ぎの加工時にそのフィルムを剥離して使用していた。この剥離時に帯電が発生して、別のゴミが付着したりして問題であった。

【0010】また、これらの偏光板の用途において、各 種環境下で高い信頼性と耐久性を発揮するためには、偏 光素子フィルムを透明なプラスチックフィルムとの間に は強固な接着性が要求される。この接着性を向上させる 方法として、プラスチックフィルムとしてのセルロース トリアセテート(以下TACフィルムと略す)を偏光素 子フィルムと接着して偏光板をつくる際に、TACフィ ルムの表面をアルカリ鹸化処理して親水性化し、両面に PVA系接着液が塗布された偏光素子フィルムを張り合 わせて接着させるという方法が従来行われていた。しか しながら、この鹸化する方法は、5%以上の水酸化ナト リウム水溶液にTACフィルムを長時間浸漬するもので あり、鹸化処理液が高温で、高濃度のアルカリ液である ため、作業上の安全、また使用済み液の処理の場合環境 的安全、あるいはコスト等の見地から好ましいものでは なく、また処理されたTACフィルムの表面に可塑剤が ブリードアウトして製品を汚したり、また処理によって ヘイズが高くなり品質を落とす虞れもあった。

【0011】偏光素子フィルムとの接着に対しては、特開平6-94915号又はその他に、接着性のよい親水性高分子化合物等を塗設することによって安全上あるいは環境上問題とされている鹸化処理を回避出来るとしている。

[0012]

【発明が解決しようとする課題】上記のごとく、偏光板 用保護フィルムに要求される主たる機能としては、帯電 防止性能であり、耐擦り傷性であり、強固な接着性、防 幻性、耐薬品性であるが、これらを同時に兼ね備えた偏 光板用保護フィルム及び偏光板が未だないというのが現 状である。

【0013】また、従来、機能性層を偏光板用保護フィルムへ付与するには、透明なプラスチックフィルムのメーカーと、偏光板のメーカーと、あるいはその中間のメーカーとが、上記各種の機能性層を別々に施していたた

め、工程が多く、また別の所で製造するとか、別の所に 輸送するとかすることにより、傷が付いたり、ゴミが付 着したり、偏光板用保護フィルムの収率が悪く、ロスが 大きくなり、種々の工程によりコストが非常に高くな り、偏光板用保護フィルムのコストダウンが望まれてい た。

【0014】本発明はこれらの性質を具備した新規な、また優れた偏光板用保護フィルム及び偏光板を提供せんとするものであり、更には低いコストで、収率良く、耐久性のある安定なものを提供せんとするものである。

【0015】本発明の目的は、優れた帯電防止性と耐擦り傷性を同時に有する偏光板用保護フィルムを提供することにある。

【0016】第二の目的は、偏光板用保護フィルムの片面に優れた帯電防止性、耐擦り傷性を有し、もう一方の面に偏光素子フィルムに対して優れた接着性を同時に有する偏光板用保護フィルムを提供することにある。

【0017】第三の目的は、透明なプラスチックフィルムを製膜する際に、その一方の面に帯電防止層と耐擦り傷層を、そしてもう一方の面に偏光素子フィルムのための易接着層を、また必要に応じてPVA系親水性層とを付与させたより安価で、より収率の良い、そしてより塗布性の優れた偏光板用保護フィルムを提供することにある。

【0018】第四の目的は、透明なプラスチックフィルムの一方の面に帯電防止層と耐擦り傷層を有し、もう一方の面に偏光素子フィルムのための易接着層を、また必要に応じてPVA親水性層を有した偏光板用保護フィルムを、偏光素子フィルムの片面又は両面に、易接着層又はPVA系親水性層を介して貼り合わせて出来た偏光板を提供することにある。

[0019]

【課題を解決するための手段】現状において、帯電防止層と耐擦り傷性層とを兼ね備え持った偏光板用保護フィルムあるいは偏光板が文献や市場には見あたっていない。そこで、本発明者らは、まず、帯電防止性と耐擦り傷性を同時に有する偏光板用保護フィルム及び偏光板について検討した。しかしながら、帯電防止層自身の耐擦り傷性を付与しようとしたが、両立させることが出来なかった。そこで、帯電防止層の上に耐擦り傷性層を塗設する際帯電防止層が乱されたり、耐擦り傷性層の塗布性が悪かったり、また、重層された帯電防止層あるいは耐擦り傷性層の接着性が悪かったりして、なかなかうまくいかなかった。

【0020】本発明者らは鋭意検討の結果、まず、耐擦り傷性層として紫外線硬化性樹脂組成物塗布層の紫外線 照射によって硬化した硬化皮膜層を最もよいものとして 決め、これに合う帯電防止剤及び帯電防止層を選択し た。その結果アイオネン導電性ポリマーと疎水性バイン ダーとの混合物の層が上記の紫外線硬化性樹脂組成物に 影響されにくいことを見いだした。アイオネン導電性ポ リマーだけでは上記上層の影響や、外界の雰囲気の影響 を受け易く本発明に適さないことがわかった。

【0021】更に本発明者らは、アイオネン導電性ポリマー(以下アイオネンポリマーという場合もある)を含むカチオン系ポリマーのポリマー分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーを含有する帯電防止層とすることによって、前記問題を解決することができることもわかった。

【0022】このように、帯電防止性と耐擦り傷性とを 兼ね備えた偏光板用保護フィルム及び偏光板を得ること に成功した。しかし、アイオネン導電性ポリマーと疎水 性バインダー、あるいはポリマー分子間架橋を有する第 4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーが本発明に有 用である理由は定かではないが、本発明者らはアイオネ ン導電性ポリマーの場合には、ポリマー直鎖中に第4級 アンモニウム基をもつ構造が疎水性バインダー中で適度 の親和性があることによる安定性を持ち、紫外線硬化性 樹脂組成物液がその上に塗布された時、アイオネン導電 性ポリマーが影響を受けずに、良好な塗布性あるいは接 着性を与えるのではないかと考えており、また、第4級 アンモニウム架橋カチオンポリマーの場合には、架橋構 造によって第4級アンモニウムカチオン性導電性ポリマ ーが細かい粒状性となり、しかも塗布後該架橋ポリマー はよく互いに凝集してさらに安定な構造をとることによ って、紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布に対して乱 されることなく安定化しているものと考えている。しか し、本発明はこの推測にしばられるものではない。

【〇〇23】また、紫外線硬化性樹脂組成物塗布液をフィルムの上に塗布後、紫外線硬化性樹脂を照射して硬化皮膜層は、耐薬品性を有し、前記アルカリ鹸化処理にも耐えるため、この硬化皮膜層を有するフィルムをアルカリ鹸化処理液に浸漬して、硬化皮膜層と反対側の面のフィルム面を鹸化して親水性化することが出来ることがわかったが、アルカリ処理を施すには前記の煩わしい設備と環境下でおこなわなければならないため、このような方法は避けたほうが好ましい。そこで、本発明においては、そのままのTAC面に親水性ポリマーを有する易接着層を設ける方法を取ることにし、優れた複合的な種々の特性を持つ偏光板用保護フィルム及び偏光板を得ることに成功した。

【0024】本発明者らは上記目的を下記によって達成することが出来た。すなわち:

(イ)透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面に、下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(II)、一般式(II)、一般式(II)、一般式(IV)及び一般式(V)(以下一般式

(I) 乃至一般式(V) のように表すことがある)で示されるアイオネン導電性ポリマー及び下記の如き疎水性バインダーを含有する帯電防止層を塗設し、該帯電防止

層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層を塗設 し、続いて該層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮 膜層とすることによって偏光板用保護フィルムを得るこ とを達成した。

【0025】(ロ)塗布工程で途中で巻き取ることなく、又は透明なプラスチックフィルムを製膜し巻き取るまでの連続工程内で途中巻き取ることなく、下記一般式(I)乃至一般式(V)で示されるアイオネン導電性ポリマー及び下記の如き疎水性バインダーを含有する帯電防止層を塗設し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を塗設した後、該層に紫外線を照射して硬化層となし、該透明なプラスチックフィルムの他方の面に、親水性ポリマーを有する易接着層を塗設し、必要に応じて更に該易接着層の上にPVA系親水性層を塗設することによって、より安価な、より収率のよい、また別の仮の保護フィルムを必要としない、更により塗布性の安定した偏光板用保護フィルムを得ることが出来た。

【0026】(ハ)透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面に下記一般式(I)乃至(V)で示されるアイオネン導電性ポリマー及び疎水性バインダーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有し、該透明フィルムの他の面に親水性ポリマーを含有する易接着層又は該易接着層の上に偏向素子フィルムを接着させるためのPVA系親水性層を有する偏光板用保護フィルムが、偏向素子フィルムの片面又は両面に、親水性ポリマーを含有する易接着層又はPVA系親水性層を介して貼りあわさせることにより偏光板を得ることを達成した。

【0027】(二)透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面に、下記一般式(1)又は一般式(2)で示されるポリマー分子間架橋を有するカチオン性導電性ポリマーを含有する帯電防止層を塗設し、該帯電防止層の上に紫外線硬化組成物を含有する層を塗設し、続いて該層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層とすることによって偏光板用保護フィルムを得ることを達成した。

【0028】(ホ)透明なプラスチックフィルムを鹸化処理をすることなく、帯電防止層側と反対側に、下記の如き親水性ポリマーを含有する易接着層を設け、必要に応じて更にその上にPVA系の偏向素子フィルムを接着し易くする層を重ねて設けることによって経済的に偏光板用保護フィルムを得ることを達成した。

【0029】(へ)塗布工程で途中巻き取ることなく、 又は透明なプラスチックフィルムを製膜し巻き取るまで の連続工程内で途中巻き取ることなく、下記一般式

(1) 又は一般式(2)で示されるポリマー分子間架橋 を有するカチオン性導電性ポリマーを含有する帯電防止 層を塗設し、該帯電防止層の上に紫外線硬化性樹脂組成 物を含有する層を塗設した後、該層に紫外線を照射して 硬化皮膜層となし、該透明なプラスチックフィルムの他 方の面に、下記の如き親水性ポリマーを有する易接着層 を塗設し、必要に応じて更に該易接着層の上にPVA系 親水性層を塗設することによって、より安価な、より収 率のよい、また別の仮の保護フィルムを必要としない、 更により塗布性の安定した偏光板用保護フィルムを得る ことが出来た。

【0030】(ト)透明なプラスチックフィルムの表面の一方の面に、下記一般式(1)又は一般式(2)で示されるボリマー分子間架橋を有するカチオン性導電性ポリマーを含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の上に紫外線硬化樹脂組成物を含有する層を塗設し、該層に紫外線を照射し硬化させてなる硬化皮膜層を有し、該透明フィルムの他の面に親水性ポリマーを含有する易接着層又は該易接着層の上に偏向素子フィルムを接着させるためのPVA系親水性層を有する偏光板用保護フィルムが、偏向素子フィルムの片面又は両面に、親水性ポリマーを含有する易接着層又はPVA系親水性層を介して貼りあわさせた偏光板を得ることを達成した。

【0031】以下本発明を詳細に説明する。

【0032】[透明なプラスチックフィルム]本発明に 適する透明なプラスチックフィルムは、例えば、ポリエ ステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレ ンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィ ルム、TACフィルム、セルロースアセテートブチレー トフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニル アルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィル ム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポ リカーボネートフィルム、ノルボルネン樹脂系フィル ム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトン フィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリスルホ ン系フィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポ リアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィ ルム、アクリルフィルムあるいはポリアリレート系フィ ルム等を挙げることができるが、本発明には、TACフ ィルム、ポリカーボネート(以下PCと略すことがあ る) フィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フ ィルム、ポリアリレート系フィルム、ノルボルネン樹脂 系フィルム及びポリスルホン系フィルムが透明性、機械 的性質、光学的異方性がない点など好ましく、特にTA Cフィルム及びPCフィルムが、それらの中でも、製膜 性が容易で加工性に優れているため好ましく用いられ る。

【0033】次に、TACフィルムの製膜法について述べる。TACフィルムは一般的に、TACフレーク原料及び可塑剤をメチレンクロライドに溶解して粘稠液とし、これに可塑剤を溶解してドープとなし、エックストルーダーダイスから、エンドレスに回転するステンレス等の金属ベルト(バンドともいう)上に流延して、乾燥させ、生乾きの状態でベルトから剥離し、ロール等の搬

送装置により、両面から乾燥させて巻き取り、作られる。PCフィルムについてもTACフィルムと同様に製膜することが出来る。

【0034】なお、巻き取られたTAC又はPCフィル ムは次ぎの塗布工程で帯電防止塗布液組成物等が塗布さ れるが、一般的には一つの塗布が終わる毎に巻き取り、 また次ぎの塗布を行うというように断続的に塗布を行っ ている。この方法であると、収率が落ちたり、輸送コス トがかかったり、フィルムを痛めやすいという欠点があ った。本発明者らは一つの工程内で連続して色々な塗布 液組成物を次々と塗布を行うことにより、収率が上が り、コストが安くなり、フィルムの損傷もよいばかりで なく、フィルムとの接着性あるいは塗布層間の接着性が より優れていることを発見し、連続塗布方式の方が好ま しいことを見いだした。更に、TAC又はPCフィルム の製膜のラインと塗布ラインとを結合させるいわゆるイ ンライン塗布(製膜と塗布が同一ライン内にある)は収 率、コスト、接着性などが、より優れていることを見い だした。したがって、本発明のように、多種類の塗布を 行うには、断続的な塗布よりも連続塗布方式が好まし く、特に連続方式よりもインライン方式の方が好まし 11

【0035】上記可塑剤には、トリフェニルホスフェート、ビフェニルージフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、エチルフタリルエチルグリコレート等が好ましく用いられるが、可塑剤はTACフィルムの耐水性を付与するのに、重要な素材れあるが、偏光板用保護フィルムには出来るだけ少量の添加が好ましい。PCフィルムには上記可塑剤は一般的に不要であるが、添加してもかまわない。

【0036】また、本発明に有用なTAC又はPCフィルム中に、紫外線吸収剤を含有させることによって、耐光性に優れた偏光板用保護フィルムを得ることが出来

る。本発明に有用な紫外線吸収剤としては、サリチル酸 誘導体(UV-1)、ベンゾフェノン誘導体(UV- (UV-3)、アクリ ロニトリル誘導体(UV-4)、安息香酸誘導体(UV -5) 又は有機金属錯塩(UV-6)等があり、それぞ れ(UV-1)としては、サリチル酸フェニル、4-t ーブチルフェニルサリチル酸等を、(UV-2)として は、2-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ -4-メトキシベンゾフェノン等を、(UV-3)とし ては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニ ル) ーベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー 3′-5′-ジーブチルフェニル)-5-クロロベンゾ トリアゾール等を、(UV-4)としては、2-エチル ヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレ ート、メチルーαーシアノーβー (pーメトキシフェニ ル) アクリレート等を、(UV-5) としては、レゾル シノールーモノベンゾエート、2′,4′ージーtーブ チルフェニルー3,5-t-ブチルー4-ヒドロキシベ ンゾエート等を、(UV-6)としては、ニッケルビス ーオクチルフェニルサルファミド、エチルー3,5ージ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルリン酸のニッケ ル塩等を挙げることができる。

【0037】 [帯電防止層] 本発明の導電性ポリマーは下記一般式(I) 乃至一般式(V) で表されるアイオネン導電性ポリマー、及び下記一般式(1) 又は一般式(2) で示されるポリマー分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオンポリマーである。

【0038】〈アイオネン導電性ポリマー〉本発明のアイオネン導電性ポリマーは下記一般式(I)乃至一般式(V)で表される。

[0039]

【化1】

【0040】ここで一般式(I)において、 Z^1 、 Z^2 は 炭素数 $1\sim7$ のアルキレン基あるいはアルケニレン基を表し、 R^1 及び R^2 は炭素数 $1\sim1$ 0のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。 Z^1 、 Z^2 、 R^1 及び R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を有してもよい。また R^1 及び R^2 は連結して環を形成してもよい。 W^1 は2価の基を表す。Xはアニオンを表し、 n_1 は $1\sim1$ 00の整数で、好ましくは $1\sim7$ 0であり、より好ましくは $3\sim6$ 0 である。

【0041】また一般式 (II) において Z^3 及び Z^4 は窒素 4級カチオンを含み、環を形成する炭素数 $3\sim10$ の 原子群を表す。 Z^3 及び Z^4 が芳香環を形成するときは、 R^3 及び R^4 は必要としない。 Z^3 及び Z^4 が飽和環を形成

するときは、 R^3 及び R^4 は炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも1つの置換基を有していてもよい。 V^1 及び W^2 は2価の基を表し、 V^1 は(上記環が直接結合している場合には V^1 はない)アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。Xはアニオンを表す。 n_2 は $1\sim100$ の整数で、好ましくは $1\sim70$ であり、より好ましくは $3\sim60$ である。

【0042】一般式(III)において、R⁵及びR⁶は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基である置換

基を有してもよい。 V^2 及び W^3 は2価の基を表し、 V^2 はアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。Xはアニオンを表す。 n_3 は $1\sim100$ の整数で、好ましくは $1\sim70$ であり、より好ましくは $3\sim60$ である。

【0043】一般式(IV)において、R⁷及びR⁸は炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも1つの置換基を有してもよい。W⁴は2価の基を表す。Xはアニオンを表す。n₄は1~100の整数で、好ましくは1~70であり、より好ましくは3~60である。W、W²、W³及びW⁴は炭素数1~10のアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基である。

【0044】一般式(V)において、Bは共重合可能なエチレン性不飽和モノマー単位であり

R⁹は水素原子またはメチル基を表すが、同時に同一基である必要はなく

L¹及びL²は2価の連結基を表し

Q1は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の連鎖で1価の基であり

Q²は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の基であり

yは0~90モル%であり

qは0~99モル%であり

sは0~50モル%であってy+s=100である場合はなくy+q+s=100である。

【0045】一般式 (V) におけるQ¹は下記一般式 (VI) 乃至一般式 (IX) で示される。

【0046】ここで一般式(VI)においてZ5及びZ6は 炭素数1~7のアルキレン基あるいはアルケニレン基を 表し、R10及びR11は炭素数1~10のアルキル基、ア ルケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。Z5、 Z⁶、R¹⁰及びR¹¹はアルキル基、シクロアルキル基、 ヒドロキシアルキル基、アルケニル基から選ばれる少な くとも1つの置換基を有してもよい。またR10及びR11 は連結して環を形成してもよい。W5は2価の基を表 す。Xはアニオンを表し、nsは1~100の整数で、好 ましくは1~70であり、より好ましくは3~60であ る。 この一般式 (VI) は第4級アンモニウム基を1つ 以上含む単位の連鎖、すなわちアイオネンポリマーの連 鎖であり、一般式(V)におけるL¹に連結するQ¹の一 般式 (VI) の末端 T¹ は下記一般式 (X) で表され、T¹ のMは炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、ア ラルキル基、アリル基であり、またMのついている窒素 原子が第3級アミンの末端の場合にはMは必要ない。

【0047】また一般式 (VII) において Z^7 及び Z^8 は 窒素 4 級カチオンを含み、環を形成する炭素数 $3\sim10$ の原子群を表す。 Z^7 及び Z^8 が芳香環を形成するときは、 R^{12} 及び R^{13} は必要としない。 Z^7 及び Z^8 が飽和環

を形成するときは、 R^{12} 及び R^{13} は炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも 1つの置換基を有していてもよい。 V^3 及び W^6 は 2 価の基を表し、 V^3 は(上記環が直接結合している場合には V^3 はない)アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。Xはアニオンを表す。 R_6 は $1\sim 100$ の整数で、好ましくは $1\sim 70$ であり、より好ましくは $3\sim 60$ である。この一般式(VII)は第4級アンモニウム基を 1つ以上含む単位の連鎖のアイオネンポリマーで一般式(V)における L^1 に連結する Q^1 の一般式(VII)の末端 T^2 は一般式(VI)で表され、 T^2 の Mは炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基であり、また V0 ののついている窒素原子が第3級アミンの末端の場合には Mは必要ない。

【0048】一般式 (VIII) において、R¹⁴及びR¹⁵は 炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、ヒド ロキシアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリ ル基を表し、炭素数1~10のアルキル基、シクロアル キル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基である置 換基を有してもよい。V4及びW7は2価の基を表し、V 4はアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を 表す。Xはアニオンを表す。n7は1~100の整数 で、好ましくは1~70であり、より好ましくは3~6 Oである。この一般式(VIII)は第4級アンモニウム基 を1つ以上含む単位の連鎖のアイオネンポリマーであ り、一般式(V)におけるL¹に連結するQ¹の一般式 (VIII) の末端T³は一般式(XII) で表され、T³のM は炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、ベンジ ル基、アリル基であり、またMのついている窒素原子が 第3級アミンの末端の場合にはMは必要ない。

【0049】一般式(IX)において、R¹⁶及びR¹⁷は炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも1つの置換基を有してもよい。W⁸は2価の基を表す。Xはアニオンを表す。n₈は1~100の整数で、好ましくは1~70であり、より好ましくは3~60である。この一般式(IX)は第4級アンモニウム基を1つ含む単位の連鎖、すなわちアイオネンポリマーの連鎖であり、一般式(V)におけるL¹に連結するQ¹の一般式(IX)の末端T⁴のMは一般式(XIII)で表され、T⁴のMは炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基であり、またMのついている窒素原子が第3級アミンの末端の場合にはMは必要ない。

【0050】W⁵、W⁶、W⁷及びW⁸は炭素数1~10の アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基であ る。

【0051】T¹、T²、T³及びT⁴は下記一般式 (X)、一般式(XI)、一般式(XII)及び一般式(XII I)である他に下記の如き水酸基あるいはハロゲン基である場合があり、それは加水分解反応あるいは未反応の場合であって、全体で0~5モル%含む可能性があるが、これらは不必要なものであって含まないように合成

するのが好ましい。 【0052】 【化2】

【0054】一般式(V)のL²は2価に連結基であり、Q²は第4級アンモニウムを一つ以上有する基であり、上記一般式(X)、一般式(XI)、一般式(XII)、一般式(XII)及び下記一般式(XIV)である。これらの一般式(X)、一般式(XI)、一般式(XII)及び一般式(XII)は上記で説明したものと同ようである。また、下記一般式(XIV)において、DはNと共に環状構造を形成する炭素数1~12の不飽和5員環あるいは6員環を主体とする異項環を表し、また炭素数1~12の飽和5員環あるいは6員環を主体とする異項環を表す。Mは炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。

【化4】 **一般式(YY)**→ N D

[0055]

【0056】〈ポリマー分子間架橋を有する第4級アン モニウムカチオンポリマー〉 本発明の分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオ ンポリマーは下記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表される。

[0057]

【化5】

一般式(1)

$$-(A)_{x}--(B)_{y}-\begin{array}{c} -(CH_{2}-\overset{R_{1}}{C}\overset{1}{-})_{p} \\ -(CH_{2}-\overset{R_{1}}{C}\overset{1}{-})_{q} \\ -(CH_{2}-\overset{R_{1}}{C}\overset{1}{-})_{q} \\ -(CH_{2}-\overset{1}{C}\overset{1}{-})_{q} \\ -(CH_{2}-\overset{1}{C}\overset{1}{-})_$$

一般式(3)

【0058】ここで、一般式(1)において:Aは少なくとも二つのエチレン性不飽和基をもつ共重合可能なモノマー単位であり

Bは共重合可能なエチレン性不飽和モノマー単位であり R₁は水素原子またはメチル基を表すが、同時に同一基である必要はなく

 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 は2価の連結基を表し Q_1 は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の連鎖 で2価の連結基であり

 Q_2 は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の連鎖で1価の基であり

Q3は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位で2個の連結基であり

Q4は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の基であり

xは0~80モル%であり

yは0~90モル%であり

pは0~100モル%であり

qは0~99モル%であり

rは0~100モル%であり

sは0~50モル%であって

x+y=100である場合はなく

y + q = 100である場合はなく

y+s=100である場合はなく

q+s=100である場合はなく

y+q+s=100である場合はなく

x+y+p+q+r+s=100 である。

【0059】また、一般式(2)及び一般式(3)において: Q_5 は第4級アンモニウム基を一つ以上含む連鎖で2価の連結基であり

 Q_6 は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の3価の連結基であり

Yは第4級アンモニウム基を含まない三価の連結基である。

【0060】一般式(1)において、 R_1 は水素原子あるいはメチルを表しているが、同時に同一基である必要はない。

【0061】一般式(1) において、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 及び L_6 は下記の如き2価の連結基を表し、例えば:

[0062]

【化6】

【0063】である。

【0064】一般式(1)において、 Q_1 及び Q_2 は第4級アンモニウム基を一つ以上含む単位の連鎖で2価の連結基であり、下記一般式(4)、下記一般式(5)、一般式(6)及び一般式(7)で示される。

【0065】 【化7】

表し、R4及びR5は炭素数1~10のアルキル基、アル ケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 R₄及びR₅はアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキ シアルキル基、アルケニル基から選ばれる少なくとも1 つの置換基を有してもよい。またR4、R5は連結して環 を形成してもよい。W1は2価の基を表す。Xはアニオ ンを表し、ngは1~100の整数で、好ましくは1~7 0であり、より好ましくは3~60である。 この一般 式(4)は第4級アンモニウム基を1つ以上含む単位の 連鎖、すなわちアイオネンポリマーの連鎖であり、一般 式(1)における L_1 , L_2 に連結する Q_1 の一般式 (4)の末端 T_1 は下記一般式(8)で表され、 T_1 のMはし、あるいはし。である。また一般式(1)におけるし 3に連結するQ2の一般式(4)の末端T1は下記一般式 (8)で表され、 T_1 のMは炭素数1~10のアルキル 基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基であり、ま たMのついている窒素原子が第3級アミンの末端の場合 にはMは必要ない。一般式(8)において、 Z_5 及び Z_6 は炭素数1~7のアルキレン基を表し、R12及びR13は 炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、ベンジル 基、アリル基を表す。 Z_5 、 Z_6 、 R_{12} 及び R_{13} はアルキ ル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アル ケニル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を有して もよい。またR12とR13は連結して環を形成してもよ い。Xは同様にアニオンを表す。

【0066】ここで一般式(4)において、 Z_1 、 Z_2 は 炭素数 $1\sim7$ のアルキレン基あるいはアルケニレン基を

【0067】また一般式(5)においてZ3及びZ4は窒 素4級カチオンを含み、環を形成する炭素数3~10の 原子群を表す。Ζ₃及びΖ₄が芳香環を形成するときは、 R_6 及び R_7 は必要としない。 Z_3 及び Z_4 が飽和環を形成 するときは、Rg及びRgは炭素数1~10のアルキル 基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、ア ルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも1 つの置換基を有していてもよい。V₁及びW₂は2価の基 を表し、 V_1 は(上記環が直接結合している場合には V_1 はない) アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン 基を表す。Xはアニオンを表す。 n10は1~100の整 数で、好ましくは1~70であり、より好ましくは3~ 60である。この一般式(5)は第4級アンモニウム基 を1つ以上含む単位の連鎖のアイオネンポリマーで、一 般式 (1) における L_1 及び L_2 に連結する Q_1 の一般 式(5)の末端T2は下記一般式(9)で表され、T2の $MはL_1$ あるいは L_2 である。一般式(1)における L_3 に連結するQ₂の一般式(5)の末端T₂は下記一般式 (9) で表され、 T_2 のMは炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル 基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基であり、ま たMのついている窒素原子が第3級アミンの末端の場合 にはMは必要ない。一般式(9)においてZ₇及びZ₈は 窒素4級カチオンを含み、環を形成する炭素数3~10 の原子群を表す。Z₇及びZ₈が芳香環を形成するとき は、R14及びR15は必要としない。Z7及びZ8が飽和環 を形成するときは、R₁₄及びR₁₅は炭素数1~10のア ルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表 し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なく とも1つの置換基を有していてもよい。V3は2価の基 を表し、Vaは(上記環が直接結合している場合にはVa はない) アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン 基を表す。Xはアニオンを表す。

【0068】一般式(6)において、R₈及びR₉は炭素 数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキ シアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基 を表し、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル 基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基である置換基 を有してもよい。V₂及びW₃は2価の基を表し、V₂は アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表 す。Xはアニオンを表す。n₁₁は1~100の整数で、 好ましくは1~70であり、より好ましくは3~60で ある。この一般式(6)は第4級アンモニウム基を1つ 以上含む単位の連鎖のアイオネンポリマーの連鎖であ り、一般式(1)における L_1 及び L_2 に連結する Q_1 の 一般式(6)の末端T3は下記一般式(10)で表さ れ、T₃のMはL₁あるいはL₂である。また一般式 (1) におけるL₃に連結するQ₂の一般式(6)の末端 T₃は下記一般式(10)で表され、T₃のMは炭素数1 ~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、ア リル基であり、またMのついている窒素原子が第3級ア ミンの末端の場合にはMは必要ない。一般式(10)において、 R_{16} 及び R_{17} は炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基、ベンジル基、アリル基を表し、炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基である置換基を有してもよい。 V_3 は2価の基を表し、 V_3 はアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。Xはアニオンを表す。

【0069】一般式(7)において、R10及びR11は炭 素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル 基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル 基からなる少なくとも1つの置換基を有してもよい。W 4は2価の基を表す。Xはアニオンを表す。n12は1~ 100の整数で、好ましくは1~70であり、より好ま しくは3~60である。この一般式(7)は第4級アン モニウム基を1つ含む単位の連鎖、すなわちアイオネン ポリマーの連鎖であり、一般式(1)におけるL」及び L_2 に連結する Q_1 の一般式(7)の末端 T_4 の $MはL_1$ あ るいはし。である。また一般式(1)におけるし。に連結 するQ2の一般式(7)の末端T4は下記一般式(11) で表され、T4のMは炭素数1~10のアルキル基、ア ルケニル基、アラルキル基、アリル基であり、またMの ついている窒素原子が第3級アミンの末端の場合にはM は必要ない。一般式(11)において、 R_{18} 及び R_{19} は 炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキ ル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキ ル基からなる少なくとも1つの置換基を有してもよい。 Xはアニオンを表す。

【0070】 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は炭素数 $1\sim10$ のアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基である。【0071】 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 は上記一般式(8)、一般式(9)、一般式(10)、及び一般式(11)である他に下記の如き水酸基あるいはハロゲン基である場合があり、それは加水分解反応あるいは未反応の場合であって、全体で $0\sim5$ モル%合む可能性があるが、これらは不必要なものであって含まないように合成するのが好ましい。

【0072】 【化8】

【0073】一般式(1)において、 Q_3 及び Q_4 は上記一般式(8)、一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)及び一般式(12)で前記と同様に示される。【0074】ここで前記と同様に、一般式(8)、一般式(9)、一般式(10)及び一般式(11)において、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基である。

【0075】一般式(8)において、 Z_6 及び Z_6 は炭素数 $1\sim7$ のアルキレン基あるいはアルケニレン基を表し、 Z_5 、 Z_6 、 R_{12} 及び R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を有してもよい。また R_{12} と R_{13} は連結して環を形成してもよい。一般式(9)において、 Z_7 及び Z_8 は窒素4級カチオンを含み、環を形成する炭素数 $3\sim1$ 0の原子群を表す。 Z_7 と Z_8 が誇和環を形成するときは、 R_{14} 及び R_{15} は炭素数 $1\sim1$ 0のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。

【0076】一般式(1)におけるL₄及びL₅に連結するQ₃の一般式(8)、一般式(9)、一般式(10)

及び一般式 (11) のMはL₄あるいはL₅であり、一般式 (1) におけるL₆に連結する Q₄の一般式 (8)、一般式 (9)、一般式 (10)、一般式 (11) 及び一般式 (12) のMは炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基である。Xはアニオンを表す。

【0077】一般式(9)において、 V_3 は(環が直接結合している場合には V_3 はない)2価の連結基で、アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。

【0078】一般式(10)において、V4は2価の基を表しアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。

【0079】一般式(12)において、DはNと共に環状構造を形成する炭素数 $1\sim12$ の不飽和5員環あるいは6員環を主体とする異項環を表し、また炭素数 $1\sim12$ の飽和5員環あるいは6員環を主体とする異項環を表す。Mは炭素数 $1\sim12$ のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。

【0080】上記一般式(2)及び一般式(3)において、 Q_5 は下記一般式(13)、一般式(14)、一般式(15)及び一般式(16)で示されるアイオネンポリマ一鎖である。

[0081]

【化9】 一般式(13)

【0082】ここで一般式(13)において、 Z_9 及び Z_{10} は炭素数 $1\sim7$ のアルキレン基あるいはアルケニレン基を表し、 R_{20} 及び R_{21} は炭素数 $1\sim1$ 0のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表す。Z

 $_{9}$ 、 Z_{10} 、 R_{20} 及び R_{21} はアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を有してもよい。また R_{20} 及び R_{21} は連結して環を形成してもよい。 W_{5} は2価の基を表す。Xはアニオンを表し、 n_{13} は1 \sim 100の整数で、好ましくは1 \sim 70であり、より好ましくは3 \sim 60である。

【0083】また一般式(14)において Z_{11} 及び Z_{12} は窒素4級カチオンを含み、環を形成する炭素数3~10の原子群を表す。 Z_{22} 及び Z_{23} が芳香環を形成するときは、 R_{22} 及び R_{23} は必要としない。 Z_{11} 及び Z_{12} が飽和環を形成するときは、 R_{22} 及び R_{23} は炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも1つの置換基を有していてもよい。 V_5 及び W_6 は2価の基を表し、 V_5 は(上記環が直接結合している場合には V_5 はない)アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。Xはアニオンを表す。 n_{14} は1~100の整数で、好ましくは1~70であり、より好ましくは3~60である。

【0084】一般式 (15) において、 R_{24} 及び R_{25} は 炭素数 $1\sim1$ ののアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、炭素数 $1\sim1$ ののアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基である置 換基を有してもよい。 V_6 及び W_7 は 2 価の基を表し、 V_6 はアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基を表す。Xはアニオンを表す。 R_{15} は $1\sim1$ 00 の整数 で、好ましくは $1\sim7$ 0 であり、より好ましくは $3\sim6$ 0 である。

【0085】一般式(16)において、 R_{26} 及び R_{27} は炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリル基を表し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基からなる少なくとも 1つの置換基を有してもよい。 W_8 は 2 価の基を表す。 Xはアニオンを表す。 n_{16} は $1\sim100$ の整数で、好ましくは $1\sim70$ であり、より好ましくは $3\sim60$ である。 W_5 、 W_6 、 W_7 及び W_8 は炭素数 $1\sim10$ のアルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基である。本発明の一般式(2)の Q_5 はアイオネンボリマーの連鎖であり、また Q_6 は Q_5 をも含む 3 価以上の架橋構造の連結基、又は第4級アンモニウム基を有する 3 価以上の架橋構造の連結基で、概念的に示すと下記のごとくである。

[0086]

【化10】

【0087】ここで、Yは一般式(3)のYと同じで、3官能以上の連結基であり、Iは一般式(13)乃至一般式(16)で示されるアイオネンポリマーであり、R28及びR29は炭素数1~10のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、アリール基であり、アルキル基またはヒドロキシアルキル基の置換基を有していてもよい。

【0088】次ぎに、上記カチオン性導電性ポリマーの合成法の概略を説明する。

【0089】本発明の一般式(I)乃至一般式(V)の合成法について述べる。

【0090】(a)一般式(I)乃至一般式(IV)については、2個の第3級アミンを有する化合物と二個のアルキル化剤又はアラルキル化剤を有する化合物とを4級化しながら重合してアイオネンポリマーとする方法が用いられる。

【0091】(b)一般式(IV)については、第2級アミン化合物と2価のアルキル化剤またはアラルキル化剤とを予め反応させて2価の第3級アミン化合物とし、これと更に2価のアルキル化剤またはアラルキル化剤とを4級化反応させてアイオネンポリマーとする方法が用いたわる

【0092】(c)一般式(V)については、第3級アミノ基と4級化反応し得る下記一般式(XV)のエチレン性反応性不飽和モノマーと必要に応じて他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを重合した後、第3級アミン化合物(アイオネンボリマーも含む)を反応させて4級化する方法が用いられる。なお、第3級アミン化合物が2個以上の窒素原子を持っている場合には、反応しなかった他の末端の第3級アミンに対しては前記アルギル化剤、又はアラルキル化剤で4級化し、安定化する。一般式(XV)

 $CH_2 = CR - L - G$

ここでRは水素原子またはメチル基、Lは2価の連結 基、Gは第3級アミノ基と反応し得る基である。

【0093】(d)また、一般式(V)については、第

3級アミン化合物と4級化反応し得る上記一般式(XV)のエチレン性反応性不飽和モノマーと第3級アミン化合物(アイオネンポリマーを含む)とを下記一般式(XVI)で表される予め反応させた第4級アンモニウム基を有するエチレン性不飽和モノマーを重合する方法も用いられる。

【0094】一般式(XVI)

 $CH_2 = CR - L - Q^{+n}X^{-n}$

ここで、Rは水素原子またはメチル基、Lは2価の連結基、Q⁺ⁿは1つ以上の第4級アンモニウム基を含む1価の連結基で、一般式(V)のQ¹又はQ²を示しており、X⁻ⁿはそれらのアンモニウム基と対をなす前記と同じアニオンである。

【0095】また、一般式(1)の合成法としては下記の如くである。

【0096】(イ)エチレン性反応性不飽和モノマーを重合後、第3級アミンを反応4級化する方法が用いられる。上記(b)と同様な方法で、第3級アミノ基と4級化反応し得る下記一般式(17)のエチレン性反応性不飽和モノマーと必要に応じて他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを重合した後、第3級アミン化合物(アイオネンボリマーも含む)を反応させて4級化する方法である。なお、第3級アミン化合物が2個以上の窒素原子を持っている場合には、反応しなかった他の末端の第3級アミンに対しては前記アルキル化剤、又はアラルキル化剤で4級化し、安定化する。

一般式(17)

 $CH_2 = CR - L - G$

ここでRは水素原子またはメチル基、Lは2価の連結基、Gは第3級アミノ基と反応し得る基である。

【0097】(ロ)4級化アンモニウム基を有するエチレン性不飽和モノマーを先に合成し、後に重合する方法も用いられる。これは上記(c)と同様な方法で、第3級アミノ基と4級化反応し得る上記一般式(17)のエチレン性反応性不飽和モノマーと第3級アミン化合物(アイオネンポリマーを含む)とを下記一般式(18)又は下記一般式(19)で表される予め反応させた第4級アンモニウム基を有するエチレン性不飽和モノマーを重合する方法である。反応しなかった他の末端の第3級アミンに対して前記アルキル化剤、又はアラルキル化剤で4級化し、安定化する。

【0098】一般式(18)

 $CH_2 = CR - L - Q^{+n}X^{-n}$

または

一般式(19)

 $CH_2 = CR - L - Q' + n X - n - L - CR = CH_2$

(ここで、Rは水素原子またはメチル基、Lは2価の連結基、Q⁺ⁿは1つ以上第4級アンモニウム基を含む1価の連結基で、一般式(1)のQ₄を示しており、Q⁺ⁿは1つ以上の第4級アンモニウム基を含む2価の連結基

で、一般式(1)の Q_3 を示しており、 X^{-n} はそれらのアンモニウム基と対をなす前記と同じアニオンである).

【0099】(ハ)アイオネンポリマーを持つエチレン性不飽和モノマーを合成し、後に重合する方法もある。これは上記(a)で述べたアイオネンポリマーを先に合成し、このアイオネンポリマーと上記一般式(17)のモノマーとを4級化反応させて、下記一般式(20)のアイオネンポリマーの片末端が結合したエチレン性不飽和モノマーを、又は下記一般式(21)のアイオネンポリマーの両末端に結合した架橋型エチレン性不飽和モノマーを先に合成して、後に重合させる方法である。下記一般式(20)のモノマーは残りのアミン末端をアルキル化剤あるいはアラルキル化剤で4級化する。

【0100】一般式(20)

 $CH_2 = CR_1 - L - (Q)_{n+n} X^{-n}$

一般式(21)

 $CH_2 = CR_1 - L - (Q)_n + n X^{-n} - L - CR_1 = CH_2$ ここで、 $(Q)_n + n X^{-n}$ はアイオネンポリマーを示し、一般式(1)の Q_1 又は Q_2 を示しており、 X^{-n} はそれらのアンモニウム基と対をなす前記と同じアニオンである。

【0101】なお、上記一般式(18)及び上記一般式(20)において、4級化アンモニウム、またはアイオネンポリマーの一方のN末端に4級化したアルキル化剤のアルキル基あるいはアラルキル化剤のアラルキル基については省略してある。

【0102】一般式(2)又は一般式(3)の合成法については下記の如くである。

【0103】(二)まず、4級化反応のみにより架橋型アイオネンボリマーを作る方法があり、これは第3級アミンの窒素原子を少なくとも2個有するアミン化合物と、アルキル化又はアラルキル化反応基を2個有する化合物と、及び第3級アミンの窒素原子を3個以上有する化合物となるのはアラルキル化反応基を3個以上有する化合物とを混合して4級化重合反応することにより、直鎖部分及び架橋構造部分とを持つ架橋型アイオネンボリマーを作る方法である。

【0104】(ホ)また、同様に4級化反応により架橋型アイオネンポリマーを作る方法もある。これは、予め、第3級アミンの窒素原子を3個以上有するアミン化合物及び過剰のアルキル化又はアラルキル化反応基を2個有する化合物とを反応させて得られた3価の化合物と、第3級アミンの窒素原子を2個有するアミン化合物とを混合して4級化反応により連鎖部分及び架橋構造部分を持つ架橋型アイオネンポリマーを作る方法と、別の方法として、アルキル化又はアラルキル化反応基を3個以上有する化合物及び第3級アミンの窒素原子を2個有するアミン化合物とを反応させて得られた3価の化合物及びアルキル化又はアラルキル化反応基を2個有する化

合物とを混合して4級化重合反応により、直鎖部分及び 架橋構造部分とをもつ架橋型アイオネンポリマーを作る 方法とがある。

【0105】本発明を更に詳しく説明する。

【0106】本発明の上記一般式(I)、一般式(VI)、一般式(X)、一般式(4)、一般式(8)及び一般式(13)で示されるアイオネンボリマーを構成するモノマー単位としての第3級アミンの窒素原子を2個有する環状アミン化合物としては、ピペラジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンとも呼ぶが、本発明ではトリエチレンジアミンを用いる)、ピラジン、ピリミジン、イミダゾール、イミダゾリン等が挙げられ、好ましいものとしてピペラジン、トリエチレンジアミン等であり、最も好ましいものとしてはトリエチレンジアミンである。なお、ここでは、環状アミンの環の骨格のみを表示し、置換基及び置換化合物については省略した(以下同様である)。

【0107】本発明の上記一般式(II)、一般式(VII)、一般式(XI)、一般式(5)、一般式(9)及び一般式(14)で示されるアイオネンポリマーを構成するモノマー単位としての第3級アミンの窒素原子を少なくとも2個有する環状アミン化合物としては、4,4′ービピリジン、4,4′ードピロール、4,4′ービピペリジン、3,3′ービピロリジン等を挙げることが出来る。

【0108】本発明の上記一般式(III)、一般式(VII I)、一般式(XII)、一般式(XIII)、一般式(6)、一般式(10)、一般式(11)及び一般式(15)で示されるアイオネンポリマーを構成する骨格構造としては、エチレンンジアミン、アロピレンジアミン、pーフェニレンジアミン、pージアミノメチルフェニレン等を挙げることが出来る。これらのなかで、pージアミノメチルフェニレン又はエチレンジアミンが好ましい。

【0109】本発明の上記一般式(IV)、一般式(IX)、一般式(7)及び一般式(16)で示されるアイオネンポリマーを構成する骨格構造としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミン等を挙げることが出来、中でもジメチルアミン及びジエチルアミンが好ましい。

【 O 1 1 O 】上記一般式 (XIV) で示される環状アミン 化合物としては、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、キヌクリジンとうを 挙げることが出来る。これらの中で、ピリジン、ピロリジン、ピペリジン、キヌクリジンが好ましい。

【0111】上記アミン化合物については、これらに限定されるものではないことはいうまでもない。

【0112】前記一般式(1)において、Aはエチレン 性不飽和基を少なくとも2個有する共重合可能なモノマ 一単位を表し、例としてジビニルベンゼン、エチレング リコールジアクリレート、エチレングリコールジメタク リレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロ ピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリ コールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジ アクリレート、またはテトラメチレンジメタクリレート 等が挙げられ、このうちジビニルベンゼン、エチレング リコールジアクリレート及びエチレングリコールジメタ クリレートが好ましい。

【0113】一般式(1)及び一般式(V)において、 Bは共重合可能なエチレン性不飽和基を有する共重合可 能なモノマー単位を表し、例としてエチレン、プロピレ ン、1 − ブテン、イソブテン、スチレン、α − メチルス チレン、ビニルトルエン、脂肪酸族のモノエチレン性不 飽和エステル(例えば酢酸ビニル、酢酸アリル)、エチ レン性不飽和のモノカルボン酸エステル(例えばメチル アクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレ ート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレー ト、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリ レート、n-オクチルアクリレート、ベンジルアクリレ ート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキ シルアクリレートおよびアクリロニトリル等が挙げら れ、このうちスチレン、メチルアクリレート、メチルメ タクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレ ート、nーブチルアクリレート、nーブチルメタクリレ ート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリ レートなどが特に好ましい。Bは上記モノマー単位を2 種以上含んでいてもよい。

【0114】本発明の上記一般式中のXのアニオンについては、塩素イオン、臭素イオンの如きハロゲンイオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンの如きアルキル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、pートルエンスルホン酸イオンの如きアルキルあるいはアリールスルホン酸イオンなどがあり、いずれも本発明については好ましいものである。

【 O 1 1 5 】上記一般式中のWで表される 2 価の連結基を形成する化合物としては、1、2 ージクロルエタン、1、2 ージブロモエタン、1、3 ージクロロプロパン、1、3 ージブロモプロパン、m ー及び/あるいは p ーキシレンジクロライド(あるいは p ージクロロメチルベンゼン)、m ー及び/あるいは p ーキシレンジブロマイド(あるいは p ージブロモメチルベンゼン)等が好ましい

【0116】上記一般式(V)のQ¹とQ²、又は一般式(1)のQ₂及びQ₄の末端のMとしてはメチル基、エチル基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、トシル基などが好ましい。

【0117】前記一般式(2)の例示及び(3)の3価以上の架橋単位の化合物Yは3個以上のアルキル化反応

基を有する化合物、又は3個以上の第3級アミノ基を有する化合物である。アルキル化剤又はアラルキル化剤としては例えば、トリクロロメチルアルカン、トリクロロメチルベンゼンなどを挙げることが出来、中でも1,3,5-トリクロロメチルベンゼンあるいは1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロプロパン、テトラクロロメチルメタン等が好ましい。また、上記第3級アミン基を有する化合物としては例えば、N,N',N"-ジ置換-1,2,4-ブタントリアミン、N,N',N"-置換トリヒドロトリアジン等を挙げることが出来るが、アルキル化剤の方が使用しやすく本発明には好ましい。

【0118】本発明のアイオネンポリマーとはポリマーの主鎖に窒素原子が組み込まれている第4級アンモニウム塩を持つ原子群単位が繰り返し構造をなしているポリマーをいう。

【0119】本発明の一般式(V)のyは0~90モル%であるが、好ましくは0~50モル%であり、qは0~99モル%であるが、好ましくは20~99モル%であり、sは0~50モル%であるが、好ましくは0~10モル%である。

【0120】また、一般式(1)の×は0~80モル%であるが、好ましくは0~50モル%、より好ましくは0~20モル%であり、yは0~90モル%であるが、好ましくは0~50モル%であり、pは0~100モル%であるが、好ましくは20~100モル%であるが、好ましくは20~99モル%であり、rは0~100モル%であるが、好ましくは20~100モル%であり、sは0~50モル%であるが、好ましくは0~10モル%である。

【0121】本発明の前記一般式(V)及び一般式

(1)で示されるエチレン性不飽和モノマーの重合は溶

液重合、懸濁重合、乳化重合等いずれの重合法でも行えるが、乳化重合が好ましい。

【0122】本発明に適した乳化重合に用いられる界面活性剤は、アニオン界面活性剤(例えばローム&ハウス社からトリトン770の名で市販されているもの)、カチオン界面活性剤(例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ノニオン界面活性剤(例えばポリビニルアルコライド、ノニオン界面活性剤(例えばポリビニルアルコール)の中から選ばれる。

【 O 1 2 3 】 本発明に適した乳化重合の開始剤としては、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等があり、好ましくは過硫酸カリあるいはアンモニウムと例えば亜硫酸水素カリウムとを併用して行ういわゆるレドックス重合を行うのがよい。

【0124】乳化重合温度は50~100℃で行う事ができるが、80~100℃で行った方が、好ましい重合体分散物を得ることができる。

【0125】また、前記4級化反応温度は、-10℃ないし約100℃の温度で行われるが、 $0\sim80$ ℃、特に $40\sim70$ ℃が好ましい。

【0126】4級化されているエチレン性不飽和モノマーを乳化共重合する場合には加熱した水中に、モノマー溶液(モノマー同志が溶け合わない時は、水、アルコール、アセトン、等の補助溶媒を用いる)及び重合開始剤を同時に添加することを特徴とする方法である。

【O127】前記一般式(II)、一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)、一般式(V)、一般式

(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表される本発明のカチオン性導電性ポリマーの具体例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

[0128]

【化11】

IP-1

$$\begin{pmatrix}
\uparrow \\ N & N \\
-CH_2 & CH_2
\end{pmatrix} \xrightarrow{n_1} n_1 = 17$$

$$2C\overline{i}$$

IP-2

$$\frac{\left(\uparrow N \bigcirc N - CH_2CH_2\right)}{n_1} \qquad \qquad n_1 = 12$$

$$2C\overline{I}$$

IP-3

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 \\
+ N \\
N - CH_2 - CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
n_1 = 20 \\
2C\overline{1}
\end{array}$$

IP-4

IP-5

[0129]

【化12】

IP-6

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

IP-7

1P-8

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 \\
\downarrow \\
N \\
CH_2
\end{array}
CH_2$$

$$CH_2$$

$$n_4=56$$

IP-9

[0130]

【化13】

$$\begin{array}{c} \text{IP-10} & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{C}_{-} \\ \text{COO} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{COOC}_4 \\ \text{He}(1) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{COOC}_4 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c}$$

[0131]

【化14】

【0132】 【化15】

x/s=5/95

IP-15

[0133] [化16]

$$\begin{array}{c} |P-16| & -(CH_2-CH)_{\gamma} & -(CH_2-CH)_{\rho} \\ |COOCH_2-CH)_{\gamma} & -(CH_2-CH)_{\rho} \\ |COOCH_2-CH)_{\gamma} & -(CH_2-CH)_{\gamma} \\ |COOCH_2-CH)_{\gamma} \\ |COOCH_2-CH)_{\gamma} & -(CH_2-CH)_{\gamma} \\ |COOCH_2-CH)_{\gamma} & -(CH_2-CH)_{\gamma}$$

[0134]

IP-18

[0135]

$$2C\overline{l}$$

$$2$$

[0136]

【化19】

IP-22

[0138]

【0139】本発明の前記のアイオネンポリマーの繰り返し単位の個数(上記具体例のnの数)は $2\sim200$ であり、導電性の面からは $3\sim100$ が好ましく、重合のし易さからは $6\sim80$ が特に好ましい。

【0140】本発明の架橋型カチオン性導電性ポリマーの特徴は、得られる分散性粒状ポリマーにあり、粒子内のカチオン成分を高濃度、高密度に持たせることができるため、優れた導電性を有しているばかりでなく、低相対温度下においても導電性の劣化は見られず、粒子同志も分散状態ではよく分散されているにもかかわらず、塗布後造膜過程において粒子同志の接着性もよいため膜強度も強く、また他の物質例えば支持体にも優れた接着性を有し、耐薬品性に優れている。

【0141】本発明で用いる"分散性粒状性ポリマー"の語は、視覚的観察によって透明またはわずかに濁った溶液に見えるが、電子顕微鏡の下では粒状分散物として見えるポリマーである。

【 0142】本発明の架橋型のカチオン性導電性ポリマーである分散性粒状ポリマーは一般に約 0.01μ m~ 0.02μ mの粒子サイズ範囲にあり、好ましくは 0.05μ m~ 0.08μ mの範囲の粒子サイズが用いられる。

【0143】本発明の一般式(1)のポリマーの使用量は使用する形態によって異なるが、偏光板用保護フィルム1m²当たり固形分にして0.01から2.0gであり、好ましくは0.03から1.0gである。

【0144】本発明の前記一般式(I)乃至一般式(V)で示されるアイオネンボリマーは前記したごとく疎水性バインダーと共に用いられる。本発明の疎水性バインダーとは見ずによりそのバインダーが溶解したり、膨潤したりしないものである。本発明に有効な疎水性バインダーとしては、セルロースジアセテート、セルロー

ストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、 セルロースアセテートフタレート、又はセルロースナイ トレート等のセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポ リブチレンテレフタレート、又はコポリブチレンーテレ **/イソフタレート等のポリエステル、ポリビニルホルマ** ール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、 又はポリビニルベンザール等のポリビニルアルコール誘 導体、ノルボルネン化合物を含有するノルボルネン系ポ リマー等を用いることが出来る。また本発明の疎水性バ インダーは上記の中から選らばれるのがよく、特に加工 性、相溶性などからセルロース誘導体が好ましい。本発 明のアイオネン導電性ポリマーと疎水性バインダーとの 比率は90:10~10:90で使用出来、導電性、紫 外線硬化性樹脂組成物の塗布性の点から、7.0:30~ 30:~70が好ましい。特に40:60~60:40 が好ましい。

【0145】架橋型カチオン導電性ポリマーの場合には 特に疎水性バインダーを混合する必要はないが、混合し ても差し支えない。

【0146】本発明のアイオネン導電性ポリマーと疎水性バインダーを透明なプラスチックフィルムに帯電防止層として塗設する場合、塗布液として使用できる有機溶剤としては、水、メタノール、エタノール、アセトン、外チルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸アミル、酪酸エチル、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールでリコールをフェチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、グリセリン、ニトロメタン、等をあげることが出来るが、特にメタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。また適度の上記のうちの高沸点溶媒を混

合して用いるのが好ましい。

【0147】架橋型カチオン導電性ポリマー組成物を塗布する場合の塗布溶媒としては、上記の有機溶媒が都合よく用いることが出来る。また、分散の状態によっては若干の水を混合させることもある。

【0148】本発明の上記帯電防止層塗布液を塗布する方法は、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ロールコート、グラビアコート、ワイヤバーコート、リバースコート、カーテンコートあるいは米国特許2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート方法等により塗布することが出来る。

【0149】本発明の帯電防止層の導電性のメジャーである表面比抵抗値の本発明に有用な値は $10^{11}\Omega/cm$ (20°C、30%RH)以下が好ましく、 $10^{10}\Omega/c$ m以下が特に好ましい。表面比抵抗値が $10^{12}\Omega/cm$ 以上であるとゴミの付着や種々の静電気による障害が起こり易く好ましくない。

【0150】本発明の帯電防止層を形成させる場合、層の中にマット剤、界面活性剤、可塑剤、滑り剤、高沸点溶剤等の添加物を含有させても良く、この層の帯電防止機能を、また帯電防止層のための物理的機能を更にたかめることが出来る。

【0151】次に合成例を具体的に説明するが、これに よって本発明が限定されるものではない。

【0152】合成例1

[IP-13] コポリマー [N-ビニルベンジルーN'-メチルートリエチレンジアンモニウム-N-クロライド-N'-p-トルエンスルホネート-コージビニルベンゼン] の合成:

1)化合物(1)(トリエチレンジアミンの片方のNのp-クロロメチルスチレンによる4級化モノマー)の合成:トリエチレンジアミン94.8g(0.84モル)をアセトン500mlに溶かしたものを11三つロフラスコに入れ、40℃に加熱撹拌した。この溶液にp-クロメチルスチレン64g(0.42モル)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、4時間加熱還流し、冷却した後、析出した結晶を沪過して、トリエチレンジアミンのハーフクロロメチルスチレン4級化モノマー83.9gを得た。

【0153】2〉化合物(2)(化合物(1)の他方の Nへのp-トルエンスルホン酸メチルによる4級化モノ マー)の合成:

11三つロフラスコ中に化合物(1)66.2g(0.25モル)をいれ、アセトン500mlを加えて、懸濁液としたものを50℃に加熱撹拌した。この懸濁液にpートルエンスルホン酸メチル55.9g(0.3モル)を加えた。3時間加熱還流し、均一となった溶液を室温まで冷却し、析出した結晶を吸引沪過して、化合物(2)72.4gを得た。

【0154】3) 重合分散物 [IP-13] コポリマー (N-ビニルベンジルーN´ーメチルートリエチレンジ アンモニウム-N-クロライド-N^-p-トルエンス ルホネート-コージピニルベンゼン〕の合成:撹拌装 置、還流冷却器、窒素吹き込み管、水銀温度計及び2本 の滴下ロートを装着した、11四つ口フラスコに、乳化 剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキサイドの繰り返し単位の平均数=40) 1.1g、蒸留水300m1を入れ、窒素気流下、内温 95℃に加熱撹拌した。重合開始剤として、2,2′ー アゾビス (2-アミジノプロパン) ハイドロクロライド O.2gを蒸留水20mlに溶解したもの、及びジビニ ルベンゼン3.95g(0.03モル)、上記化合物 (2) のモノマー30.5g(0.07モル) をエタノ ール15mlに溶解したものを同時に滴下して、重合を 開始した。両者とも、1時間で全量の滴下を終了した 後、同じ重合開始剤0. 05gを蒸留水5mlに溶解し たものを加え、95℃で更に1時間30分撹拌を続け た。その後、室温まで冷却し、固形分9.9%の重合体 分散物を得た。更に、この重合体のメタノール分散物を 得るために、水分散物の8倍のアセトン中に、撹拌しな がら、水分散物を加え、沈殿させた後、吸引沪過によ り、沈殿物を取り出し、メタノールに再分散させて重合 分散物を得、このものを[IP-13]とした。

【0155】合成例2

(3)とした。

レングリコールジメタクリレート〕の合成 4) コボリマー〔クロロメチルスチレンーコーエチレン グリコールジメタクリレート〕化合物(3)の合成:反 応器に70gのナトリウムラウリルサルフェート及び1 0gのカリウムパーサルフェートを200m1の水に溶 かした溶液をいれた。この溶液を室温の下で窒素により 30分間フラッシュした。別に2つの添加容器を用意し た。1つは1420gのm-及びp-クロロメチルスチレンと139.5gのエチレングリコールジメタクリレートとの混合物を含むものであり、もう1つは500m 1の水中に3.33gのナトリウムビサルファイトと 7.5gのナトリウムラウリルサルフェートを含む溶液 である。両添加容器の内容物を同時に一滴づつ反応器に 添加した。この反応容器内は窒素雰囲気とし60℃で撹

[IP-14] コポリマー [N-ビニルベンジルーN,

N, N-トリメチルアンモニウムクロライドーコーエチ

【0156】5)化合物(3)コポリマーの4級化:次に化合物(3)を5℃に冷却し、トリメチルアミンの25%水溶液2410gを添加した。このラテックスを室温で1時間撹拌し、ついで60℃で一夜撹拌した。次いでこの反応液を室温に冷却し、ゆるやかに撹拌しながら

拌を行い、これを2時間続けた。出来たポリマーラテッ

クスを冷却し、沪過し、51の水で希釈し、そのpHを

1Nの水酸化ナトリウム溶液で7に調節して、化合物

その5倍容積のアセトンに添加した。固体の粒状コポリマーが下に沈んだ。アセトンはデカンテーションで排出した。更に2回追加量のアセトンを撹拌しながら5分間にわたりアセトン溶液に添加し、粒状コポリマーを更に沈殿させた。次いでコポリマーを沪過で回収し、再び1容のアセトンに分散させ、再度沪過して回収した。このコポリマーを次にゆるやかに撹拌したメタノール中に再分散させ、17%固形分を得た。

【0157】合成例3

[IP-15] コポリマー (トリエチレンジアンモニウムービス-N, N'ージーpーメチルスチレンージクロライド-コーnーブチルアクリレート) の合成:

6) コポリマー [p-クロロメチルスチレン-コーn-ブチルアクリレート〕化合物(4)の重合:撹拌装置、 冷却管、温度計、窒素ガス導入管それぞれのついた50 Om1の4つ口フラスコに、ナトリウムラウリルサルフ ェート7.0gと過硫酸カリウムを窒素ガスで脱気した 蒸留水20m1に溶解していれた。窒素気流下、別に用 意した142.0g(0.93モル)のm-及びp-ク ロロメチルスチレン、9.0g(0.07モル)のn-ブチルアクリレートとの混合液と、0.33gのナトリ ウムビサルファイトと0.75gのナトリウムラウリル サルフェートを50mlの蒸留水に溶解したものとを窒 素気流下60℃に加熱撹拌しながら、同時に1滴ずつ2 時間で滴下した。滴下終了後さらに2時間加熱撹拌を行 った。生成したラテックスに蒸留水500m1を加え希 釈し、沪過し、1 Nの水酸化ナトリウム溶液でpHを7 に調整し、化合物(4)とした。

【0158】7)トリエチレンジアミンによる4級化と 架橋:化合物(4)を5℃まで冷却してから、トリエチレンジアミン67.2g(0.6モル)を水200m1に溶解した液を添加し、室温で1時間撹拌した。次いで60℃に加熱し8時間撹拌を行った。反応終了後室温まで冷却し、この反応液を5倍量のアセトンに緩やかに撹拌しながら添加した。析出したポリマーを沪過で取り出し、さらに3回、同量のアセトンで洗浄した。ついでポリマーを沪過で取り出し、緩やかに撹拌したメタノール中に再分散させ、10%の固形分の分散液を得た。

【0159】合成例4

[IP-12]アイオネンポリマーを挟んで結合した架橋型ビニルコポリマーの合成:

8) アイオネンポリマー [IP-1] の重合: p-キシレンジクロライド210g(1.2モル)をアセトン500gに溶解して反応容器に入れた。これにトリエチレンジアミン180g(1.6モル)をアセトニトリル300gに溶解した液を3時間かけて室温で滴下した。滴下後3時間撹拌を続けた後、生成した白色沈殿物を沪過し、アセトン120gで洗浄し、さらに800gの水に溶解し、50℃で20時間撹拌した。反応生成物を5倍量のアセトンにあけ、析出した白色の沈殿物を沪過し

て、乾燥させた。収量は310gであった。この化合物を[IP-1]とする。

【0160】9)アイオネンポリマーが結合した架橋型モノマーの合成:60m1を5℃まで冷却してから、②の[IP-1]のアイオネンポリマー310gを水800m1に溶解した液を5℃に冷却し、これにpークロロメチルスチレン23g(0.15モル)をゆっくり3時間掛けて滴下し、室温で3時間撹拌した。次いで60℃に加熱し、8時間撹拌を行った。反応終了後まで冷却し、5倍量のアセトンに緩やかに撹拌しながら添加した。析出したポリマーを沪過して取り出し、さらに3回、同量のアセトンで洗浄した。次いでポリマーを沪過して取り出し、緩やかに撹拌したメタノール中に再分散させ、10%の固形分の分散物(化合物5)を得た。この化合物(5)は架橋型のモノマー単位とが50/50(モル比)になっている混合物であった。

【0161】10)ペダント型のアイオネンポリマーの末端第3級アミンのペンジルクロライドによる4級化封鎖:化合物(5)に窒素ガスを通しながら60℃に加熱し、これにペンジルクロライド6.4g(0.05モル)gをアセトン100mlに溶解した溶液を1時間掛けて滴下して反応させた。更に3時間撹拌して反応を継続した。沈殿物を沪過し、2倍容量のアセトンで2回洗浄し沪過して白色粉末固体の化合物(6)を350g得た

【0162】11)アイオネンポリマーを挟んで結合し た架橋型ビニルコポリマーの合成:撹拌装置、還流冷却 器、窒素吹き込み管、水銀温度計及び2本の滴下ロート を装着した、21四つ口フラスコに、乳化剤としてポリ オキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキ サイドの繰り返し単位の平均数=40)1.1g、蒸留 水300m1を入れ、窒素気流下、内温95℃に加熱撹 拌した。重合開始剤として、2,21-アゾビス(2-アミジノプロパン) ハイドロクロライド0.2gを蒸留 水20mlに溶解したもの、及び化合物(6)210g (0.02モル)をエタノール500m1に溶解したも のを同時に滴下して、重合を開始した。両者とも、1時 間で全量の滴下を終了した後、同じ重合開始剤〇.05 gを蒸留水5mlに溶解したものを加え、95℃で更に 1時間30分撹拌を続けた。その後、室温まで冷却し、 固形分9. 9%の重合体分散物を得た。更に、この重合 体のメタノール分散物を得るために、水分散物の8倍の アセトン中に、撹拌しながら、水分散物を加え、沈殿さ せた後、吸引沪過により、沈殿物を取り出し、メタノー ルに再分散させて重合分散物を得、このものを[IP-12]とした。

【0163】合成例5

[I P-19] アイオネン架橋ポリマーの合成:

12) 化合物(7) の合成:

[0164] 【化22】

化合物(7)

【0165】1、3、5-トリクロロメチルベンゼン4 4.8(0.2モル)をアセトン200mlに加えて5 0℃に保ち、これにトリエチレンジアミン134.4g (アセトニトリル250mlに溶解した溶液を滴下し、 4時間反応した。このものに、2倍容量のアセトンを加 えて沈殿させ、沪過し、400mlのアセトンで2回洗 浄し化合物(7)を89.6 g得た。

【0166】13) [IP-19] アイオネン架橋ポリ マーの合成

化合物(7)9g(0.0265モル)をアセトニトリ ル200mlに溶かし、この反応溶液を5℃に保ち、p -キシレンジクロライド236.5g(1.35モル) をアセトン450mlに溶解した溶液の滴下を開始し、 続いてトリエチレンジアミン148. 4g(1. 325 モル)をアセトニトリル200gに溶解した溶液を滴下 し始め、共に3時間掛けて滴下を終了し、次に60℃で 5時間反応を続行した。白色の沈殿物が得られ、大量の アセトンを反応液に注ぎ、沪過し、数回アセトンで洗浄 し、乾燥して白色固体粉末 [I P-19] 305gを得 た。このものは水には膨潤はするものの溶解はしなかっ た。

【0167】合成例6

[IP-21] の合成

1, 3, 5-トリクロロメチルベンゼン6g(0.02 65モル) とpーキシレンジクロライド227.8g (1.3モル)を11のアセトンに加え60℃に加熱し

て、これにトリエチレンジアミン148.4g(1.3 25モル)をアセトニトリル350m1に溶かした溶液 を4時間掛けて滴下反応させ、更に4時間反応を続行し た。白色の沈殿物が得られ、大量のアセトンを反応液に 注ぎ、沪過し、数回汗とで洗浄し、乾燥して白色固体粉 末[IP-21]を290g得た。

【0168】上記合成法に記載のない前記例示化合物に ついては、上記化合物の合成法と同様に作ることが出来 る。また、上記合成法に限定されるものではない。

【0169】本発明の共重合体分散物はラテックス重合 によって合成された場合には水分散物として安定に粒子 として存在するが、未反応物等の夾雑物を除去するため にアセトンにて洗浄し、メタノールで再分散したメタノ ール分散の方が共重合体がより安定に存在し、工業的に 容易に取り扱いできるばかりか支持体への塗布等が容易 に行えるようになる。しかし水分散液として利用したい 場合には、上記メタノール分散液のメタノールを少なく して水を多量に加えることによって水系の分散液として 用いることができる。メタノールの他に使用できる溶剤 としては例えばエタノール、エチレングリコールモノメ チルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、ジメチルフォルムアミド、 フォルムアミド、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げ られ、特にメタノール、エタノールが好ましい。また希 釈溶剤としては例えばアセトン、メチルエチルケトン酢 酸エチル等が用いられるが、特にアセトンがこの中では 好ましい。

【0170】なお、比較化合物として、下記HP-1、 HP-2、HP-3及びK-1を用いて後述の如く比較 例とした。HP-1はスチレンスルホン酸と無水マレイ ン酸とを定法により共重合して得られ、HP-2及びH P-3の4級化は上記合成法の方法をもちいることによ って得られる。K-1はカチオン界面活性剤の定法の合 成法により容易に得られる。

[0171]

【化23】

C11H2aCONHCH2CH2CH2

【 O 1 7 2 】 [紫外線硬化性樹脂組成物] 本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の紫外線硬化性樹脂は紫外線を照射することにより硬化皮膜層を形成する紫外線硬化性物質であれば特に限定されるものではない。上記の紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型ポポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0173】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る(例えば特開昭59-151110号)。

【0174】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る(例えば、特開昭59-151112号)。

【0175】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマー

とし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る(例えば、特開平1-105738号)。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

CĨ

【0176】また、紫外線硬化型ポリオールアクリレー ト系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパント リアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアク リレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペ ンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリ スリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタ エリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出 来る。これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用さ れる。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出 来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、 ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、αーアミ ロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイ ド、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げること が出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の 使用の際、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ -n-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来 る。

【0177】本発明の紫外線硬化性樹脂組成物に用いられる光反応開始剤又光増感剤は該組成物100重量部に対して0.1~15重量部であり、好ましくは1~10

重量部である。

【0178】本発明の紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であればいずれでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20~10000mJ/cm²程度あればよく、好ましくは、50~200mJ/cm²である。近紫外線領域から可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0179】本発明の硬化皮膜層に、液晶表示装置パネ ルの表面に防眩性を与えるために、また他の物質との対 密着性を防ぐ性質を与えるために、対擦り傷性等のため に無機あるいは有機のマット剤を加えるのがよい。例え ば、無機粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化 アルミニウム、酸化錫、炭酸カルシウム、硫酸バリウ ム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げること が出来、また有機粒子としては、ポリメチルメタクリレ ート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹 脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン 系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹 脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉 末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン 系樹脂粉末等紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出 来る。これらの粒子粉末の平均粒径としては、0.01 μm~10μm出あり、紫外線硬化樹脂組成物と微粒子 粉末との割合は、樹脂組成物100重量部に対して、 0.1~20重量部となるように配合することが望まし い。防眩効果を付与するには、平均粒径 $1\sim10\mu$ m、 樹脂組成物100重量部に対して1~15重量部が好適 である。単なるブロッキング防止性付与のためには、平 均粒径0.01μm~5μm, 樹脂組成物100重量部 に対して0.1~5重量部が好適である。

【0180】本発明は、本発明の帯電防止層の上に、該 紫外線硬化性樹脂組成物を塗布するものであるが、紫外 線硬化性樹脂組成物に希釈剤として有機溶媒を用いるこ とが出来る。例えば、メタノール、エタノール、イソプ ロパノール、ブタノール、シクロへキサノール、シクロ ヘキサンジメタノール、アセトン、メチルエチルケト ン、メチルイソブチルケトン、シクロへキサノン、酢酸 エチル、酪酸エチル、エチレングリコールモノメチルエ ーテル、エチレングリコールモノメチルエ ーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレン グリコールジメチルエーテル、シクロへキサン、ペキト ン、ジメチルフォルムアミド、ホルムアミド、アセト トリル、アセトアミド等を挙げることが出来る。上記有 機溶剤は紫外線照射前後に蒸発させるために、乾燥工程 を必要とするが、下記の如き反応性希釈剤(重合性溶 媒)は、硬化後、紫外線硬化性樹脂と共に樹脂内に固形 分として留まるため、乾燥工程は不要になり好ましい。 例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチ ルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレ ート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキ シルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙 げることが出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つ モノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、 プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼ ン、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、前出のトリ メチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリ トールテトラアクリルエステル等を挙げることが出来、 後者の不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーの方が一 つのものより、好ましい。希釈の場合は紫外線硬化性樹 脂組成物塗布液の中の固形分濃度は10~95重量%で あることが好ましく、塗布方法により適当な濃度が選ば れる。もちろん、紫外線硬化性樹脂組成物を希釈しない でそのまま塗布してもよい。

【0181】本発明の紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押出コーター、エアードクターコーターとう公知の方法を用いることが出来る。塗布量は0.1~30μmが適当で、好ましくは、0.5~15μmである。

【0182】本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は塗布された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒~5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒~2分がより好ましい。

【 O 1 8 3 】本発明の偏光板保護フィルム及び偏光板を装着した液晶パネルはパソコンやワープロのように室内で使用されるものばかりではなく、カーナビゲーターのように真夏の車内に放置される場合もあり、偏光板保護フィルムに耐光性や耐熱性が要求されることがある。そこで、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を含有する層に紫外線を照射し硬化させた硬化皮膜層の耐光性を高めるために、紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化を妨げない程度に紫外線吸収剤を紫外線硬化性樹脂組成物に含ませてもよい。紫外線吸収剤としては、前記透明なプラスチックフィルムに含有させてもよい紫外線吸収剤と同様なものを用いることが出来る。

【0184】また硬化された層の耐熱性を高めるために、酸化防止剤を光硬化反応を抑制しないようなものを選んで用いることが出来る。例えば、ヒンダードフェノール誘導体、チオプロピオン酸誘導体、ホスファイト誘導体、等を挙げることが出来る。具体的には、例えば、4,4'ーチオビス(6ーtー3ーメチルフェノール)、4,4'ービチリデンビス(6ーtーブチルー3ーメチルフェノール)、1,3,5ートリス(3,5ージーtーブチルー4ーハイドロキシベンジル)イソシア

ヌレート、2,4,6ートリス(3,5ージーセーブチルー4ーヒドロオキシベンジル)メシチレン、ジーオクタデシルー4ーヒドロキシー3,5ージーセーブチルベンジルホスフェート等を挙げることが出来る。

【0185】[易接着層]上記硬化皮膜層の反対側に偏光素子フィルムと接着するを容易ならしめるための易接着層を設けるのが好ましい。本発明の易接着層は1層でも2層以上であってもよい。

【0186】本発明の易接着層は親水性ポリマーを有する層であって、該親水性ポリマーとしては、下記一般式で示されるカルボキシ基を有する親水性ポリマーの他に、セルロースメチルエーテル、カルボキシメチルセル

一般式(22)

$$-(B)_{k} - \left(\begin{array}{c} R^{21} \\ \vdots \\ C - CH \\ O = C \\ \vdots \\ OM \end{array} \right)_{u} \left(\begin{array}{c} R^{22} \\ \vdots \\ C - CH_{2} \\ \vdots \\ R^{23} \end{array} \right)_{w}$$

【0188】ここで、一般式(22)及び一般式(2 3)において、Bは前記一般式(V)及び一般式(1) のBと同様であり、不飽和二重結合を有する単量体単位 を表し、βは水素原子、-COOM、あるいは-CO- R^{20} を表し、W=0の時 β は水素原子を表し、Mは水素 原子又はカチオンを表し、R20は-OR′あるいは-N R'R"を表し、R'は置換あるいは非置換のアルキル 基、置換あるいは非置換のアルキルオキシアルキル基、 置換あるいは非置換のアラルキル基、置換あるいは非置 換のアリール基、異項環残基あるいはR"と共同して異 項環を形成するに必要な非金属原子を表し、R"は水素 原子、アルキル基、あるいはR、と共同して異項環を形 成するに必要な非金属原子を表し、R21及びR22は水素 原子あるいはメチル基を表し、アは一〇〇〇一あるいは -OCO-を表し、R23はハロゲノアルキル基あるいは ハロゲノアルキルオキシアルキル基を表す。g、h、

i、j、k、u及びwはそれぞれ各単量体単位のモル% を示す値であって

gは0~60モル%であり

hは0~100モル%であり

iは0~100モル%であり

うは0~100モル%であり

kは0~60モル%であり

uは0~100モル%であり

wは0~100モル%であり

g+h+i+j=100 であり

k + u + w = 100 である。

ロースあるいはヒドロキシエチルセルロース等の親水性セルロース誘導体、ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物、ポリビニルアルコールの部分ボルマール化物あるいはポリビニルアルコールの部分ベンザール化物等のポリビニルアルコール誘導体、ゼラチン、カゼインあるいはアラビアゴム等の天然の加工ポリマー、又はスルホン酸含有のポリエステル誘導体などを挙げることが出来るが、下記一般式(22)及び(23)で示されるカルボキシ基を有する親水性ポリマーが好ましい。【0187】

【化24】

【0189】上記一般式(22)のR′及び一般式(2 3) の β の中の R^{+} のアルキル基及びアルキルオキシア ルキル基としては炭素数1~24のものが好ましく、直 鎖アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基等の アルキル基のいずれでもよく、置換基を有していてもよ く、この置換基としては、ヒドロキシ基、ヒドロキシカ ルボニル基、カチオンを有するオキシカルボニル基、ハ ロゲン原子等で、フッ素、塩素、臭素等ハロゲン原子が 置換されたアルキル基あるいはアルキルオキシアルキル 基の場合、特にフッ素が好ましく、このとき炭素数 2~ 18のハロゲノアルキル基、ハロゲノアルキルオキシア ルキル基またはハロゲノシクロアルキル基が好ましく、 このときハロゲンの数は好ましくは1~37である。以 上一般式(22)のR²⁰中の-OR′のR′、一般式 (23) のB中の-CO-R′のR′が一般式(23) のR²³と同様にハロゲノアルキル基及びハロゲノアルキ ルオキシアルキル基の場合もあり、これらのハロゲノア ルキル基及びハロゲノアルキルオキシアルキル基は下記 一般式(24)で示される。

[0190]

【化25】

一般式(24)

$$-\left(-\frac{R^{24}}{C}\right)_{p_1} C - \left(-\frac{R^{26}}{C}\right)_{p_2} C - R^{26}$$

$$-\left(-\frac{R^{24}}{C}\right)_{p_3} C - R^{26}$$

【0191】ここで、一般式(24)において、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は水素原子あるいはフッ素原子であるが、全てが水素原子という場合はなく、 p_1 は 0又は1であり

 $p_1 + p_3 t = 1 - 17$ である。

【0192】ただし、R²⁴が構造式中で2個以上ある場合には1個が水素で他がフッ素であるように異なる基であってもよく、同様にR²⁵、R²⁶、R²⁷及びR²⁸がそれぞれ構造式中に複数個あるときには、異なる基であってもよい。

【0193】また、上記R、がフェニル基の如きアリール基、あるいはベンジル基の如きアラルキル基の場合は前述の如く置換基を有していてもよいが、この置換基としては、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン化炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基、カチオンのオキシカルボニル基、ニトリル基、ニトロ基等が挙げられる。また、式中のR、の異項環またはR、とR、とで形成する異項環は、酸素、硫黄、または窒素を含む飽和あるいは不飽和の異項環であって、例えば、アジリジン、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、オキサジン、モルホリンあるいはチアジン等の異項環から選択される異項環である。また式中のMはアンモニウムイオン、ナトリウムイオンカリウムイオン、リチュウ

ムイオン等のカチオンである。

【0194】そして、上記一般式で示される-COOM 基含有共重合化合物は単独あるいは2種以上併用されてもよい。これらのポリマーの好ましい数平均分子量は約500~50000程度である。

【0195】上記一般式(22)及び一般式(23)で表される上記例示化合物は公知の方法で合成することが出来る。すなわち、無水マレイン酸共重合物はごく一般的な重合物であり、これらの誘導体もそれらに適合するアルコールまたはアミン類を無水マレイン酸共重合物に反応させれば簡単に得られ、また無水マレイン酸単量体に適合するアルコール又はアミン類を反応し精製したもののを他のビニル単量体と共重合させても得られる。また、ハロゲノアルキル基、ハロゲノアルキルオキシアルキル等のアクリレート類は、Journal Polymer Science,15巻、515~574頁(1955年)あるいは英国特許1,121,357号明細書に記載されている単量体及び重合体の合成法により容易に合成出来る。

【0196】下記に一般式(22)及び一般式(23) 又一般式(24)で示される本発明に有用な親水性ポリマーを例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0197]

【化26】

UP-1

UP-2

g/l/]=52/6/49

UP-3

[0198] 【化27】

UP-4

UP-5

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} CH_{3} \\ -CH_{2} - CH_{2} \\ -CH_{2} - C$$

UP-6

[0199]

【化28】

UP-7

UP-8

【0200】前記一般式(22)及び一般式(23)で表される親水性ポリマーの塗布使用量は、 $10\sim100$ 0mg/m²であることが好ましく、更には $20\sim30$ 0mg/m²であることが好ましい。

【0201】上記親水性ポリマー易接着層組成物の塗布

k/h/i/j=52/20/20/8

溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルあるいはトルエン、メチレンクロライド、乳酸メチル、乳酸エチル、酪酸メチル、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコール

ものメチルエーテル、ジメチルホルムアミド等が好まし く用いられ、これらを混合して用いるのがより好まし い。

【0202】親水性ポリマー易接着層組成物中の親水性ポリマーの含量は20g/1001~1000g/1001であり、好ましくは200g/1001~700g/1001の範囲である。

【0203】本発明に有用な易接着層組成物液は前記の 塗布方法によって行うことが出来る。塗布後塗布液を乾燥させ、次ぎに偏光素子フィルムとの接着工程のにおいて、気泡が生じる場合があり、残留溶剤を極力少なくなるまでする必要があり、易接着層の残留溶剤は多くとも 5重量%以下である。

【0204】本発明に有用な易接着層組成物液には紫外線吸収剤、滑り剤、マット剤、帯電防止剤、界面活性剤、あるいは架橋剤等を添加してもよい。

【0205】特に、架橋剤は上記易接着層と延伸された 偏光素子フィルムとの接着をより強固にするために、添 加することが好ましい。架橋剤としては、多価エポキシ 化合物、多価アジリジン化合物、多価イソシアネート化 合物、ミョウバン、ホウ素化合物等が本発明に有用であ る。本発明の易接着層は連続塗布工程、特にインライン 製膜連続塗布工程において設層されることが接着性をよ り良好ならしめる点で好ましい。

【0206】 [PVA系親水性層] 上記易接着層の上に、必要に応じて、下記PVA系親水性層を設けてもよく、偏光素子フィルムと偏光板保護フィルムとの接着が更に容易になる。このPVA系親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニル部分フォルマール、ポリビニル部分ブチラール等の水溶液系の接着剤が使用出来る。このPVA計親水性層は連続工程、特にインライン製膜連続塗布工程で設層されるのが好ましい。【0207】 [偏光板] 本発明の偏光板は偏光素子フィルムの両面に帯電防止層及び紫外線による硬化皮膜層のある側を外側にして、上記偏光板用保護フィルムを貼り合わせられたものである。

【0208】偏光素子フィルムはPVAフィルムをヨウ素及びヨウ素化合物、それに染料を含む水溶液に浸漬して、2~5倍に一方向に延伸したフィルムである。一般に延伸PVAフィルムは脆く、延伸後は巻き取ることが出来ないため、偏光板の作製には延伸後直ちにその両面に偏光板用保護フィルムを貼り合わせなければならない。従来の貼り合わせる方法は、従来の偏光板用保護フィルムの鹸化処理された面又は延伸PVAフィルム偏光素子フィルムの面の両方又はいずれか一方を水系接着助剤(PVA水溶液とかラテックス)に浸漬あるいは塗布して貼り合わせ、ロール状の圧着部材で圧着し、ロール搬送系で乾燥する方法がとられていた。

【0209】本発明では易接着層、PVA系親水性層、 のために上記方法で接着の強固な偏光板が得られるが、 本発明の更なる特徴は、上記接着助剤として単なる水だけで強固な接着の偏光板が得られる。

[0210]

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではない。

【0211】[試料の作製]

以下に測定試料の作製について述べる:

(偏光板用保護フィルム1A、1B及び1C)
<断続的塗布試料>コニカ(株)製の厚さ80μmのTACフィルム(コニカタックKC80UV-S)の片面に下記帯電防止塗布液組成物(1)を20m1/m²となるように塗布し、90℃で10分間乾燥し、帯電防止

層(1A)を設け巻き取った。次ぎに、帯電防止層(1)の反対側の面に易接着層塗布液組成物(1)を25m1/m²になるように塗布し、90℃で10分間乾燥し易接着層(1A)を設け巻き取った。更に上記帯電防止層(1A)の上に下記紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(1)を塗布し、90℃で5分乾燥し、更に60W/cm²の高圧水銀灯をフィルムの表面10cmの距離から4秒間組成物を硬化せしめて硬化皮膜層(1A)とした後に巻き取り、偏光板用保護フィルム1Aを作製した。この紫外線硬化性樹脂層の厚さは3μmとした。

【0212】<連続的塗布試料>コニカ(株)製の厚さ80μmのTACフィルム(コニカタックKC80UV-S)の片面に下記帯電防止塗布液組成物(1)を20m1/m²となるように塗布し、90℃で1分間乾燥し、帯電防止層(1B)を設け、引き続き反対側の面に易接着層塗布液組成物(1)を25m1/m²になるように塗布し、90℃で1分間乾燥し易接着層(1B)を設け、上記帯電防止層(1B)の上に下記紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(1)を塗布し、90℃で5分乾燥し、更に60W/cm²の高圧水銀灯をフィルムの表面10cmの距離から4秒間組成物を硬化せしめて硬化皮膜層(1B)とした後に巻き取り、偏光板用保護フィルム1Bを作製した。この紫外線硬化性樹脂層の厚さは3μmとした。

【0213】<インライン塗布試料>下記TACドープをフィルターを通して沪過し、加圧下加圧ダイスから乾燥膜厚が80μmになるようにエンドレスのステンレスベルト上にキャストし、ベルト上で乾燥させ、ベルトが1周直前に残留溶剤100%のドープ膜をベルトから剥離し、続いてロール搬送系乾燥機で残留溶剤20%のところで下記の帯電防止塗布液組成物(1)を20m1/m²となるように塗布し、1分乾燥し帯電防止層(C1)とした後、続いて反対面に易接着層塗布液組成物(1)を20m1/m²となるように塗布し、1分乾燥して易接着層(C1)とし、更に続いて、下記紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(1)を続いて25m1/m²(乾燥照射後の厚さが3μm)になるように帯電防止層(C1)の上に塗布し、90℃で1分乾燥させ、続い

剤が3%以下になった所で巻き取り、偏光板用保護フィ て60W/cm²の高圧水銀灯をフィルムのその表面1 ルム1Cを作製した。 0 c mの距離から4秒間組成物を硬化せして硬化皮膜層 [0214] (C1)とし、更に乾燥を続けTACフィルムの残留溶 《带電防止塗布液組成物(1)》 0.5重量部 IP-11重量部 水 セルロースジアセテート(以下DACと略す)の5%アセトン溶液 10重量部 ジエチレングリコール 2重量部 43重量部 メタノール 45重量部 アセトン 《易接着層塗布液組成物(1)》 20重量部 UP-1の5%アセトン溶液 2重量部 38重量部 メタノール 40重量部 アセトン 《紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(1)》 ポリエステルアクリレート樹脂 (ソマール工業(株)製 商品名ソマコートTF-232) 50重量部 光重合開始剤(チバガイギー(株)製 商品名イルガキュアー184) 3重量部 30重量部 酢酸エチル 20重量部。 トルエン 【0215】《TACドープ》TAC製膜ドープ(粘稠 [0216] 液)を下記の如く組成で溶解釜を用いて作製した。 1855kg TAC 185kg TPP メチレンクロライド/エタノール混合液(9/1重量比) 9791kg 90kg 紫外線吸収剤(1)* *紫外線吸収剤(1)は2-エチルヘキシル-2-シアノ -3,3'-ジフェニルアクリレートである。 用保護フィルム1A、1B及び1Cと同様に偏光板用保 【0217】(偏光板用保護フィルム2A、2B及び2 護フィルム試料2A、2B及び2Cを作製した。 Cの作製) 偏光板用保護フィルム1A、1B及び1Cの [0218] 各塗布液組成物(1)を同(2)に変えて、上記偏光板 《带電防止層塗布液組成物(2)》 0.5重量部 IP - 131重量部 水 2重量部 ジエチレングリコール 37重量部 メタノール 50重量部 アセトン 《易接着層塗布液組成物(2)》 0.5重量部 UP-1酢酸エチル 50重量部

《紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(2)》

アセトン

ポリエステルアクリレート系樹脂とポリウレタンアクリレート系樹脂

(大日精化工業(株)製 商品名EXG) 45重量部

50重量部

微粒子シリカ (富士シリシア化学 (株) 製 商品名サイリア431) 5重量部

トルエン 酢酸エチル

上記組成物を超音波分散機で30分分散して塗布液とした。

【0219】(偏光板用保護フィルム3A、3B及び3 Cの作製)偏光板用保護フィルム2A、2B及び2Cの 帯電防止層塗布液組成物(2)を下記同(3)に変えた 他は偏光板用保護フィルム2A、2B及び2Cの各塗布 液はそのままにして、上記偏光板用保護フィルム1A、

《带電防止層塗布液組成物(3)》

IP-16 水 エチレングリコール メタノール ジメチルホルムアミド

【0221】(偏光板用保護フィルム4A、4B及び4Cの作製)偏光板用保護フィルム2A、2B及び2Cの易接着層塗布液組成物(2)が同じ他は、下記帯電防止層塗布液組成物(2)を同(4)に変えて、また紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(2)を同(3)に変えて、試料1A、1B及び1Cと同様に、断続的塗布、連続的塗布又はインライン塗布を行い、乾燥及び紫外線照射を行

IP-19 水

《带電防止層塗布液組成物(4)》

ジエチレングリコール

メタノール

アセトン

トルエン

25重量部 25重量部

1B及び1Cと同様に断続的塗布、連続的塗布又はインライン塗布を行い、乾燥及び紫外線照射を行って、帯電防止層(3A、3B及び3C)、易接着層(3A、3B及び3C)及び硬化皮膜層(3A、3B及び3C)を設層した後に巻き取り、偏光板用保護フィルム3A、3B及び3Cを作製した。

[0220]

0.5重量部 1重量部 2重量部 77重量部 20重量部。

って、それぞれ帯電防止層(4A、4B及び4C)、易接着層(4A、4B及び4C)及び硬化皮膜層(4A、4B及び4C)を設層した後に巻き取り、偏光板用保護フィルム4A、4B及び4Cを作製した。なお、これらの試料を用いた偏光板用保護フィルムは防眩性を有している。

[0222]

0.5重量部

1 重量部

2重量部

47重量部

50重量部

《紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(3)》

多官能性アクリレート系樹脂(旭電化工業(株)製 商品名アデカオプト

マーKR-566)

30重量部

ポリメタクリル酸メチルアクリレート微粒子 (綜研化学(株)製

商品名MX-300 平均粒径3μm)

1.8重量部

70重量部。

【0223】(偏光板用保護フィルム5A、5B及び5Cの作製) 偏光板用保護フィルム1A、1B及び1Cの透明性プラスチックフィルムのTACフィルムの代わりに帝人(株) 製の市販の厚さ80μmのPCフィルムを使用して、PCフィルムの両面に20W/m²・minの強さでコロナ放電を行い、偏光板用保護フィルム1A及び1Bと同様に帯電防止塗布液組成物(1)、易接着層塗布液組成物(1)及び紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(1)を断続的塗布及び連続的塗布を行い、乾燥及び紫外線照射を行って、帯電防止層(5A及び5B)、易

接着層(5 A及び5 B)及び硬化皮膜層(5 A及び5 B)を設層した後に巻き取り、偏光板用保護フィルム5 A及び5 Bを作製した。

【0224】また偏光板用保護フィルム1CのTACドープを下記PCドープに変え、インライン塗布の偏光板用保護フィルム5Cを作製した。

【0225】《PCドープ》PC製膜ドープ(粘稠液)を下記の如く組成で溶解釜を用いて作製した。

[0226]

PC樹脂 (2-(2´-ヒドロキシ-3´,5´-ジ-t-ブチルフェニル)型、粘度平均分子量40、000)1855kg メチレンクロライド/エタノール混合液 (9/1重量比)

9791kg

紫外線吸収剤(2)*

90kg

*紫外線吸収剤(2)は2-(2′-ヒドロキシ-5′-

メチルフェニル) -ベゾトリアゾール。

【0227】《PCインライン塗布》上記ドープをフィルターを通して沪過し、加圧下加圧ダイスから乾燥膜厚が80μmになるようにエンドレスのステンレスベルト上にキャストし、ベルト上で乾燥させ、ベルトが1周直前に残留溶剤100%のドープ膜をベルトから剥離し、続いてロール搬送系乾燥機で残留溶剤20%のところで下記の帯電防止塗布液組成物(1)を20m1/m²となるように塗布し、1分乾燥し帯電防止層(5C)とした後、続いて反対面に易接着層塗布液組成物(1)を20m1/m²となるように塗布し、1分乾燥して易接着層(5C)とし、更に続いて、紫外線硬化性樹脂塗布液組成物(1)を続いて25m1/m²(乾燥照射後の厚さが3μm)になるように帯電防止層(5C)の上に塗布し、90℃で1分乾燥させ、続いて60W/cm²の

《帯電防止層塗布液組成物(5)》

IP-14 水 ジエチレングリコール メタノール アセトン

(偏光板用保護フィルム7Cの作製)偏光板用保護フィルム4Cの帯電防止層塗布液組成物(4)を同(6)に変えた他は、偏光板用保護フィルム4Cと同じ塗布液組成物を用い、同様にインライン塗布を行い、乾燥及び紫 《帯電防止層塗布液組成物(6)》

IP-10
DACの5%アセトン溶液
水
ジエチレングリコール
メタノール
アセトン
酢酸エチル
イソプロピルアルコール

【0231】(偏光板用保護フィルム8A、8B及び8 Cの作製)偏光板用保護フィルム1A、1B及び1Cの 易接着層(1A、1B及び1C)の上にPVA系親水性 層塗布液組成物(1)を20m1/m²になるように、 偏光板用保護フィルム1Aについてはロールから繰り出 して断続的塗布を行い、又偏光板用保護フィルム1B及 高圧水銀灯をフィルムのその表面10cmの距離から4 秒間組成物層を硬化せして硬化皮膜層(5C)とし、更 に乾燥を続けPCフィルムの残留溶剤が3%以下になっ た所で巻き取り、偏光板用保護フィルム5Cを作製し た。

【0228】(偏光板用保護フィルム6Cの作製)偏光板用保護フィルム4Cの帯電防止層塗布液組成物(4)を同(5)に変えた他は、偏光板用保護フィルム4Cと同じ塗布液組成物を用い、同様にインライン塗布を行い、乾燥及び紫外線照射を行って、帯電防止層(6C)、易接着層(6C)及び硬化皮膜層(6C)を設層した後に巻き取り、偏光板用保護フィルム6Cを作製した。

[0229]

0.5重量部 1重量部 2重量部 37重量部 50重量部

外線照射を行って、帯電防止層(7C)、易接着層(7 C)及び硬化皮膜層(7C)を設層した後に巻き取り、 偏光板用保護フィルム7Cを作製した。

[0230]

0.5重量部 10重量部 1重量量部 21重量量部 27重量量部 25重量量部 5重量量部部。

び1 Cは巻き取る前に連続塗布及びインライン塗布を行い、乾燥してPVA系親水性層(8A、8B及び8C)を設層した後に巻き取り、偏光板用保護フィルム8A、8B及び8 Cを作製した。

[0232]

《PVA系親水性層塗布液組成物(1)》

ポリビニルアルコール(平均重合度1500以上、

酸化度99.5モル%) サポニン(メルク社製 界面活性剤) 水

0.03重量部 50重量部 50重量部。

0.5重量部

メタノール

【0233】(偏光板用保護フィルム9C、10C及び 11Cの作製)偏光板用保護フィルム2C、3C及び4 Cをそれぞれ作製している過程で、紫外線を照射する前 に、上記PVA系親水性層塗布液組成物(1)を易接着 層(2C)、(3C)及び(4C)のそれぞれの上に、 偏光板用保護フィルム8Cと同様にインライン塗布を行 い、乾燥して、PVA系親水性層(2C)、(3C)及 び4C)とし、引き続き既に塗布乾燥されているそれぞ れの紫外線硬化性樹脂層に紫外線を照射して硬化皮膜層 (9C)、(10C)及び(11C)とした後、巻き取り、それぞれ偏光板用保護フィルム9C、10C及び11Cを作製した。

(偏光板用保護フィルム12Cの作製) 偏光板用保護フィルム1Cの帯電防止塗布液組成物(1)を下記帯電防 《帯電防止塗布液組成物(7)》

IP-1

水

ジエチレングリコール

メタノール

アセトン

(偏光板用保護フィルム13Aの作製) 偏光板用保護フィルム4Aの帯電防止塗布液組成物(4)を下記帯電防止塗布液組成物(8)に変更した他は、偏光板用保護フィルム4Aと同様に偏光板用保護フィルム(13A)を《帯電防止塗布液組成物(8)》

HP-2

DACの5%アセトン溶液

ジエチレングリコール

メタノール

アセトン

水

(偏光板用保護フィルム14Cの作製) 偏光板用保護フィルム4Cの帯電防止塗布液組成物(4)を下記帯電防止塗布液組成物(9)に変更した他は、偏光板用保護フィルム4Cと同様に偏光板用保護フィルム(14C)を

《带電防止塗布液組成物(9)》

HP-1

DACの5%アセトン溶液

水

ジエチレングリコール

メタノール

アセトン

(偏光板用保護フィルム15Bの作製) 偏光板用保護フィルム1Bの帯電防止塗布液組成物(1)を下記帯電防止塗布液組成物(1)を下記帯電防止塗布液組成物(10)に変更した他は、偏光板用保護フィルム1Bと同様に偏光板用保護フィルム(15B)

《帯電防止塗布液組成物(10)》

HP-3

DACの5%アセトン溶液

水

ジエチレングリコール

メタノール

アセトン

(偏光板用保護フィルム16Cの作製) 偏光板用保護フィルム1Cの帯電防止塗布液組成物(1)を帯電防止塗布液組成物(1)に変更した他は、偏光板用保護フィルム1Cと同様に偏光板用保護フィルム(16C)を作 《帯電防止塗布液組成物(11)》 止塗布液組成物 (7) に変更して、帯電防止層 (12 C) とした他は、偏光板用保護フィルム 1 C と同様に偏 光板用保護フィルム (12C) を作製した。なおこの易 接着層を易接着層 (12C) とした。

[0234]

0.5重量部

1 重量部

2重量部

52重量部

45重量部

作製した。なおこの易接着層を易接着層(13A)とした。

[0235]

0.5重量部

10重量部

2重量部

52重量部

35重量部

1 重量部

作製した。なおこの易接着層を易接着層(14C)とした。

[0236]

0.5重量部

10重量部

5重量部

2重量部

52重量部

35重量部

を作製した。なおこの易接着層を易接着層(15B)とした。

[0237]

0.5重量部

10重量部

1重量部

2重量部

52重量部

35重量部

製した。なおこの易接着層を易接着層(16C)とした。

[0238]

K-1 DACの5%アセトン溶液 メタノール アセトン

(偏光板用保護フィルム17Cの作製) 偏光板用保護フィルム12Cの易接着層(12C)の上に更に偏光板用保護フィルム12CのPVA系親水性塗布液組成物

(1)を塗布乾燥して、PVA系親水性層(13C)を 設け、偏光板用保護フィルム(17C)を作製した。

【0239】(偏光板用保護フィルム18Cの作製)偏 光板用保護フィルム14Cの易接着層(14C)の上に 更に偏光板用保護フィルム14CのPVA系親水性塗布 液組成物(1)を塗布乾燥して、PVA系親水性層(1 5C)を設け、偏光板用保護フィルム18Cを作製し た。

【0240】(偏光板用保護フィルム19Bの作製)偏 光板用保護フィルム15Bの易接着層(15B)の上に 更に偏光板用保護フィルム15BのPVA系親水性塗布 液組成物(1)を塗布乾燥して、PVA系親水性層(1 7B)を設け、偏光板用保護フィルム19Bを作製し た。

【0241】(偏光板用保護フィルム20A及び21Aの作成)

《断続的加工と鹸化処理》コニカ(株)製の厚さ80μ mのTACフィルム(コニカタックKC80UV-L)

染色溶液:

ヨウ素

ヨウ化カリウム

硼酸

水

《偏光板の作製》

《偏光板作製-1》上記偏光素子フィルムの両面を接着助剤としての30℃の水(若干の界面活性剤を含む)に2秒浸漬し、スクイーズローラーで軽くスクイーズして水を切り、直ぐにその両面に、同じ構成の2本のロールから繰り出した偏光板用保護フィルムの易接着面又はPVA系親水性層面に重ね合わせ2本の圧着ローラーに挟

接着助剤(PVA液):

PVA (粘度平均分子量1500以上、鹸化度99.5モル%)

界面活性剤

水

(偏光板1A、1B及び1Cの作製)偏光板用保護フィルム1A、1B及び1Cを用いて偏光板作製-1の方法で偏光板1A、1B及び1Cを作製した。

【0246】(偏光板2C、3C及び4Cの作製) 偏光 板用保護フィルム2C、3C及び4Cを用いて、偏光板 作製-1の方法で順に偏光板2C、3C及び4Cを作製 した。

【0247】(偏光板5A、5B及び5Cの作製)偏光

0.5重量部

10重量部

55重量部

35重量部

に片面に偏光板用保護フィルム13Aと同じ帯電防止層 塗布液組成物(8)を塗布乾燥して、帯電防止層(20 A) とし巻き取った。次にこのフィルムを繰り出し、そ の上に偏光板用保護フィルム4Aと同じ紫外線硬化性樹 脂塗布液組成物(3)を塗布乾燥、そして紫外線照射を 行い、帯電防止層 (20A) 及び硬化皮膜層 (20A) を有する片面加工済みのフィルムとして巻き取った。次 に、鹸化処理設備において、このフィルムを60℃の8 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に連続的に5分間浸漬 鹸化処理を行い、十分に水洗乾燥して巻き取り、偏光板 用保護フィルム20Aとした。片面親水化されたこのフ ィルムを、更に、別のラインで、鹸化処理面に、偏光板 用保護フィルム8Aと同じPVA系親水性層塗布液組成 物(1)を塗布、乾燥してPVA系親水性層(21A) とし、巻き取った。これらによって得られた偏光板用保 護フィルムを21Aとした。

【0242】《偏光素子フィルムの作製》厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを下記染色溶液に2分浸漬し、50℃で4倍に縦方向に一軸延伸して偏光素子フィルムを得た。

[0243]

1重量部

2重量部

4重量部

93重量部

み込み、3 k g / m m²の圧力で圧着し、100℃の空 気浴でローラーで搬送しながら3分乾燥し、偏光板を作 成した。

【 O 2 4 4 】《偏光板作製-2》偏光板作製-1の接着助剤としての水を下記のP V A液に変更した他は偏光板作製-1と同様に偏光板を作製した。

[0245]

2重量部

0.5重量部

98重量部

板用保護フィルム1A、1B及び1Cを用いて偏光板作製-2の方法で偏光板5A、5B及び5Cを作製した。 【0248】(偏光板6C、7C及び8Cの作製)偏光

【0248】(偏光板6C、7C及び8Cの作製) 偏光 板用保護フィルム2C、3C及び4Cを用いて、偏光板作製-2の方法で順に偏光板6C、7C及び8Cを作製した。

【0249】(偏光板9A、9B及び9Cの作製)偏光 板用保護フィルム8A、8B及び8Cを用いて偏光板作 製-1の方法で偏光板9A、9B及び9Cを作製した。 【0250】(偏光板10C、11C及び12Cの作 製)偏光板用保護フィルム9C、10C及び11Cを用 いて、偏光板作製-1の方法で順に偏光板10C、11 C及び12Cを作製した。

【0251】(偏光板13A、13B及び13Cの作製)偏光板用保護フィルム8A、8B及び8Cを用いて 偏光板作製-2の方法で偏光板13A、13B及び13 Cを作製した。

【0252】(偏光板14C、15C及び16Cの作製)偏光板用保護フィルム9C、10C及び11Cを用いて、偏光板作製-2の方法で順に偏光板14C、15C及び16Cを作製した。

【0253】(偏光板17C、18A、19C、20 C、21B、27A及び28Aの作製) 偏光板用保護フ ィルム12C、13A、17C、18C、19B、20 A及び21Aを用いて、偏光板作製-1の方法で順に偏 光板17C、18A、19C、20C、21B、27A 及び28Aを作製した。

【0254】(偏光板22C、23A、24C、25 C、26B、29A及び30Aの作製) 偏光板用保護フィルム12C、13A、17C、18C、19B、20 A及び21Aを用いて、偏光板作製-2の方法で順に偏 光板22C、23A、24C、25C、26B、29A 及び30Aを作製した。

【 O 2 5 5 】上記偏光板用保護フィルム試料及び偏光板 試料を一覧表に示す。

[0256]

【表1】

| 保護 | 7114No. | フ・ラスチック | 帯電防 | 止屬 | 紫外線硬化 | 易接着磨 | PVA来 | 備考 |
|-----|---------|---------|--------|----------|--------|------|----------|----------|
| No. | 油布形成 | フィルム種 | 带電防止剤 | ひょくグネュー | 樹脂種 | | 親水性層 | |
| 1 | A | TAC | I P-1 | DAC | TF-232 | (1) | | 本聲明 |
| 1 | В | * | • | • | • | • | 1 | • |
| 1 | С | * | , | • | • | • | | • |
| 2 | A | • | IP-13 | - | EXG | (2) | | • |
| 2 | В | • | • | - | • | + | 1 | 0 |
| 2 | c | | • | | * | + | | * |
| 3 | A | • | P-16 | | • | • | | * |
| 3 | В | + | + | <u> </u> | • | - | - | • |
| 3 | С | • | * | - | | | | * |
| 4 | А | • | IP-19 | - | KR-566 | ٠ | | • |
| 4 | В | | * | | | _ • | - | <u> </u> |
| 1 | C | + | * | | • | * | | ٥ |
| 5 | A | PC | P1 | DAC | TF-232 | (1) | | • |
| 5 | В | + | * | • | | | | * |
| 5 | С | • | | ٥ | • | * | - | + |
| 6 | С | TAC | I P14 | _ | KR-566 | (2) | <u> </u> | * |
| 7 | C | * | IP-10 | DAC | • | 4 | | • |
| 8 | A | • | IP-1 | • | TF-232 | (1) | (1) | • |
| 8 | В | • | • | • | • | | ٠ | • |
| 8 | c | • | * | | + | * | • | |
| 9 | c | • | I P-13 | | EXG | (2) | • | + |
| 10 | c | • | I P1 6 | | I • | • | | • |
| 11 | С | | IP-19 | - | KR-565 | * | | |
| 12 | С | • | I P-1 | - | | (1) | - | 比較例 |
| 13 | _ | | HP-2 | DAC | KR-566 | (2) | <u> </u> | |
| 14 | c | • | HP-1 | • | | • | - | • |
| 15 | В | • | HP-3 | • | TF-232 | (1) | | • |
| 16 | c | | K-1 | | • | * | | + |
| 17 | c | | 1 P-1 | _ | •_ | (1) | (1) | • |
| 18 | c | - | HP-1 | DAC | KR-566 | (2) | ٠ | * |
| 19 | В | * | HP-3 | • | TF-232 | (1) | • | • |
| 20 | Ā | • | HP-2 | | KR-566 | 酸化热度 | ! | • |
| 1 1 | A | • | * | 1 | 1 | - | (1) | |

【表2】

| 偏光 | 扳No. | ブラスチック | 帯智 | 加層 | 紫外線硬化 | 易接着層 | PVA系 | 接着 | 保護フイルム | 備考 |
|-----|----------------|----------|--------------|----------|--------|------------|------|-------|--------|-----|
| | 塗布 | フイルム | 帯電 | バインダー | 樹脂種 | 3032-11-11 | 親水性層 | 助剤 | No. | 1 |
| No. | 形成 | | 防止剤 | | | | | | | |
| 1 | Α | TAC | P - 1 | DAC | TF-232 | (1) | | 1 | 1 A | 本発明 |
| 1 | В | " | " | " | " | T T | _ | " | 1 B | " |
| 1 | C | | # | ** | 11 | п | | " | 1 C | π |
| 2 | С | TAC | I P-13 | | EXG | (2) | | н | 2 C | " |
| 3 | O | " | I P-16 | | " | п | _ | И | 3 C | " |
| 4 | С | " | I P-19 | | KR-566 | п | _ | п | 4 C | " |
| 5 | Α | PC | I P - 1 | DAC | TF-232 | (1) | _ | 2 | 1 A | 17 |
| 5 | В | " | " | n | " | 11 | _ | " | 1 B | " |
| 5 | C | # | 7 | n | # | li | | п | 1 C | JI |
| 6 | С | TAC | IP-13 | _ | EXG | (2) | | 1) | 2 C | 11 |
| 7 | С | · · · | I P-16 | | " | ti . | | D | 3 C | · " |
| 8 | С | | I P - 19 | | KR-566 | n | | " | 4 C | " |
| 9 | A | " | P - 1 | DAC | TF-232 | (1) | (1) | 1 | 8 A | tt |
| 9 | В | " | n | " | " | n | V | " | 8.8 | II |
| 9_ | С | v | " | " | | " | | " | 8 C | " |
| 10 | C | ע | I P-13 | | EXG | (2) | W | # | 9 C | " |
| 11 | C | | I P-16 | | " | " | # | 77 | 10 C | " |
| 12 | C | v | I P-19 | | KR-566 | H | " | " | 11 C | " |
| 13 | A | | I P - 1 | DAC | TF-232 | (1) | " | 2 | 8 A | " |
| 13 | В | <i>u</i> | " | .,, | " | . " | ,, | 7 | 8 B | " |
| 13 | C | | <i>"</i> | ,,, | " | " | " | " | 8 C | N |
| 14 | C | | I P - 13 | | EXG | (2) | n | 11 | 9 C | |
| 15 | Ĉ | " | I P-16 | | И | π | 77 | " | 10 C | " |
| 16 | Ċ | | P-19 | | KR-566 | n | | " | 11 C | 0 |
| 17 | С | | I P - 1 | | TF-232 | (1) | | 1 | 12 C | 比較例 |
| 18 | _A | | HP-2 | DAC | KR-566 | (2) | | · · · | 13A | t/ |
| 19 | <u>C</u> | 7 | I P - 1 | ! | KF-232 | (1) | (1) | u | 17 C | , v |
| 20 | C | | HP-1 | DAC | KR-566 | (2) | | II. | 18C | , v |
| 21 | В | | HP-3 | " | TF-232 | (1) | н | " | 19B | N |
| 22 | Ç | | 1 P - 1 | | TF-232 | (1) | | _2 | 12 C | , H |
| 24 | AC | | HP-2 | DAC | KR-566 | (2) | | " | 13 A | |
| 25 | - 2 | | I P – 1 | - | KF-232 | (1) | (1) | " | 17 C | " |
| 26 | B | | HP-1 | DAC | KR-566 | (2) | 71 | | 18 C | " |
| 27 | | | HP-3 HP-2 | | KF-232 | (1) | | " | 19B | |
| 28 | A | И . | | - " | KR-566 | 餘化処理 | | 1 | 20 A | " |
| 29 | | | | - v | | | (1) | | 21 A | n |
| | A | | " | <i>u</i> | n | | | 2 | 20 A | |
| 30 | Α [| 'n | A | | " | # | (1) | 77 | 21 A | " |

【0258】 [評価方法] 以下本発明に係わる測定、評価方法について述べる:

《带電防止性能》

(1) 偏光板用保護フィルムを23℃、30%RHの条件のもとで、6時間調湿した後、同条件で硬化皮膜の表面の表面比抵抗値を絶縁抵抗測定器(川口電気社製VE-30型)で測定した。

【0259】(2)高温多湿処理後の表面比抵抗値の変化:80℃、80%RHの条件で、6時間曝した後、23℃、30%RHの条件に24時間調湿し、同条件で同様に表面比抵抗を測定した。

【0260】(3)仕上がった偏光板を30cm×25cmの大きさに無塵室にて切り出し、同条件で同一試料10枚をシャーカステンの上でゴミ等の異物の個数をカウントし、その個数で示し、評価した。

【0261】《耐擦り傷性》

(1)鉛筆硬度

JISK5401を準用し、荷重100gで測定。

【0262】(2)スチールウール硬度

スチールウール(#0000)で荷重1kgをかけて5 往復摩擦し、傷のつき具合を目視で下記のごとく判定した。

[0263]

A: 傷全く見られず

B:1~5本の傷が認められる C:6~10本の傷が認められる D:11~30本の傷が認められる

E:30本以上の傷がある

《接着性試験》

(1)硬化皮膜層の接着性試験

硬化皮膜層の表面に片刃のカミソリの刃を面に対して90°の角度で切り込みを幅30mm、深さは透明なプラスチックフィルムの表面に僅か達する程度に入れ、市販の25mm幅のセロファンテープを切れ込み部分をまたいでテープの一端を残して貼り、曲面の有るプラスチックあるいは金属でその上を擦ってよく接着させ、貼られてないテープのその一端を手で持ってなるべく水平に力強く引張って剥がし、切り込み線からの貼られたテープ面積に対する硬化皮膜層が剥がされた面積の割合を下記の如く評価した。

[0264]

A:全く剥離されなかった

B: 剥離された面積割合が約10%以下であった C: 剥離された面積割合が約10~30%であった D: 剥離された面積割合が約30%以上であった。 【0265】(2)硬化皮膜層の高温多湿処理後の接着 性試験

偏光板用保護フィルムを80℃、95%RHの条件に設定されたオーブン中に、500時間処理した後、23℃、55%RHの部屋に放置冷却し、24時間後に上記(1)と同じ方法で剥離面積の割合で同様に評価した。【0266】(3)偏光板の高温処理後の接着性試験6cm×8cmの大きさに切り出した偏光板試料の中央にアクリル系の粘着剤を付け、用意したガラス板に偏光板を仮に貼りつける。こうして作製した試験片を付けたガラス板を、80℃、20%RHの条件に設定されたオーブン中に立ててセットし、1000時間処理した後、23℃、55%RHの部屋に放置冷却し、24時間後に剥離の状態を目視で評価した。

[0267]

A:膜の浮き上がりの部分が全くない

B:膜の浮き上がりの部分が周辺より1mm以下

C:膜の浮き上がりの部分が周辺より2mm以下

D:膜の浮き上がりの部分が周辺より3~5mmの範囲

E:膜の浮き上がりの部分が周辺より6mm以上に及んだ。

【0268】(4)偏光板の高温多湿処理後の接着性試験

6cm×8cmの大きさに切り出した偏光板試料の中央にアクリル系の粘着剤を付け、用意したガラス板に偏光板を仮に貼りつける。こうして作製した試験片を付けたガラス板を、80℃、95%RHの条件に設定されたオーブン中に立ててセットし、1000時間処理した後、23℃、55%RHの部屋に放置冷却し、24時間後に剥離の状態を目視で上記(3)と同様に評価した。

【0269】《塗布性》帯電防止塗布液組成物を透明な

プラスチックフィルムに塗布して帯電防止層として、その上に紫外線硬化性樹脂塗布液組成物を塗布した際の、また乾燥後、紫外線を照射して硬化皮膜層とした後の塗布の乱れ又は層の不均一性を見る。この場合、帯電防止層が乱れの原因になる場合が多く帯電防止剤の挙動が問題になるのではないかと推察している。塗布の乱れは塗布されてから5秒以上経過したところで塗布面に点灯している蛍光灯の管を反射させて映しその歪みあるいは細かい乱れを観察する。硬化皮膜層の場合も同様に蛍光灯を映して調べる。

[0270]

A: 蛍光灯が真っすぐに見える

B: 蛍光灯が部分的に乱れて見える

C: 蛍光灯が部分的に曲がって見える

D: 蛍光灯がうねって見える

E:まだらに蛍光灯が映って見える。

【0271】《収率》塗布始めの透明なプラスチックフィルムの面積(長さ×幅)に対する使用可能な無欠点の偏光板用保護フィルム又は偏光板の面積の比を百分率で表す。これは、長さ1500m×幅1.3m元の透明なプラスチックフィルムの面積に対して、工程で、巻き取る際の巻芯に止めるテープ、外のテープ、ロールのラッピング等によるロス、あるいは塗布性不良、帯電によるゴミの付着等の不良箇所削除によるロス用等を差し引いた出来た良品面積率で表したものである。

【0272】実施例1

偏光板用保護フィルムの帯電防止性能、耐擦り傷性能及び接着性能がどんな帯電防止剤種によって両立することが出来るのかを、表3に示した試料により試験、評価した。試験評価結果を表3に示す。

[0273]

【表3】

| 保護7ィルム 試料 | | b止性能 亢值(Ω / cm) | 耐擦り傷性能 | | 接着性能 | | |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------|-----|------|-----|-----|
| No. | (1) | (2) | (1) | (2) | (1) | (2) | |
| 1 A | 8×10° | 1 X 1 010 | 6 H | A | B | В | 本発明 |
| 2 A | 3×10° | 5×10° | 6 H | A | 8 | В | 4 |
| 3 A | 2×10 ⁹ | 4×10° | 6 H | A | В | В | |
| 4 A | 1×10° | 2×10° | 6 H | Α | В | В | |
| 5 A | 8×10° | 1 × 1 0 ¹⁰ | 6 H | A | В | В | , |
| 12C | 2×10 ² | 6×10 ¹² | 3 H | A | С | D | 比較例 |
| 13A | 1×10 ² | 3×10 ^u | 4 H | A | D | D | , |
| 14C | 1 X 1 0 ¹⁹ | 5×10 ⁴ | 4 H | А | С | D | - |
| 15B | 3×10 ¹² | 8×10 ^{tt} | 3 H | Α | D | D | • |
| 16C | 5×10° | >10⁴ | 5 H | A | D | D | • |

【0274】比較例は帯電防止性能が本発明に比較して 劣り、接着性能が非常に劣っており、これに対して本発 明の偏光板用保護フィルムは帯電防止性能が優れ、また 耐擦り傷性能、帯電防止性能及び接着性能が両立して優 れていることが、表3からわかる。

【0275】実施例2

偏光板用保護フィルムの製造工程において、断続的塗 布、連続的塗布、それにインライン製膜連続塗布を比較

した。試験結果を表4に示した。 【0276】 【表4】

| 保護フィルム | 収率 | 塗布性 | 接着特性 | | 備考 |
|--------|-----|-----|------|-----|-----|
| No. | (%) | | (1) | (2) | |
| 1 A | 93 | В | 8 | В | 本発明 |
| 18 | 96 | A-B | Α | В | " |
| 1 C | 99 | Α | Α | A | 4 |
| 2 A | 94 | В | В | В | # |
| 28 | 97 | Α | Α | В | , |
| 2 C | 99 | Α | Α | Α | 4 |
| 3 A | 93 | В | В | В | 4 |
| 3 B | 97 | Α | Α | В | # |
| 3 C | 99 | A | Α | Α | 4 |
| 4A | 94 | В | В | В | * |
| 4B | 97 | A-B | A | 8 | * |
| 4 C | 99 | A | A | A | 4 |
| 5 A | 93 | В | В | В | 4 |
| 5B | 96 | A-B | Α | В | # |
| 5 C | 99 | Α | А | Α | 1 |
| 12C | 88 | С | С | D | 比較例 |
| 13A | 83 | С | С | D | • |
| 14C | 81 | D | D | D | * |
| 15B | 82 | D | D | D | * |
| 16C | 77 | С | D | D | , |

【0277】本発明の偏光板用保護フィルムの、断続的 塗布、連続的塗布、それにインライン製膜連続塗布による性能の差は、上記の順に紫外線硬化性樹脂塗布液組成物の塗布性及び接着性、偏光板用保護フィルムの収率がよくなっていることがわかるが、いずれにしても優れていることが表4からわかる。これに対して、比較の帯電防止層の上の紫外線硬化性樹脂塗布液組成物の塗布の場合、塗布性が本発明に比し極端に劣り、また比較の帯電防止剤を用いた場合、インライン製膜連続塗布であっても、硬化皮膜層の接着性、偏光板用保護フィルムの収率が本発明に比し著しく劣っていることがわかる。

【0278】実施例3

偏光板用保護フィルムと偏光素子フィルムとを接着させて作製した偏光板の収率、接着性及び帯電防止性能について表5の試料を用いて試験評価した。帯電防止性能の試験については帯電防止性能評価(3)に従い、帯電防止剤種又は工程の違いで作られた偏光板に付着したゴミの個数をカウントした。また、偏光板の接着性と偏光板の偏光板用保護フィルムからの収率を調べた。更に、偏光素子フィルム接着面を鹸化処理したものについても評価した。結果を表5に示す。

[0279]

【表5】

| 偶光板 | 収率 | 接着 | 特性 | 帯電防止性能 | 保護フィルム | 備考 |
|-----|-----|-----|-----|----------|--------|---------------------------|
| No. | (%) | (3) | (4) | (3) (個数) | No. | |
| 1 A | 89 | A | В | 1 | 1 A | 本発明 |
| 18 | 92 | A | В | 0 | 1 B | • |
| 1 C | 95 | A | В | 0 | 1 C | • |
| 2 C | 95 | A | В | 0 | 2 C | • |
| 3 C | 95 | A | В | 0 | 3 C | • |
| 4C | 95 | A | В | 0 | 4 C | • |
| 5 A | 89 | A | A' | 1 | 1 A | • |
| 5 B | 92 | Α | A | 0 | 1 B | • |
| 5 C | 96 | Α | A | 0 | 1 C | , |
| 6C | 95 | A | Α | 0 | 2 C | , |
| 7 C | 95 | A | A | 0 | 3 C | • |
| BC | 96 | A | A | 0 | 4 C | • |
| 9 A | 88 | Α | A | 1 | 8 A | • |
| 98 | 9 2 | Α | A | 0 | 8 B | |
| 9 C | 95 | A | A | 0 | 8 C | • |
| 10C | 96 | Α | A | 0 | 9 C | • |
| 11C | 95 | A | A | 0 | 10C | |
| 12C | 95 | Α | T A | 0 | 11C | * |
| 13A | 90 | Α | A | 0 | 8 A | |
| 13B | 92 | A | A | 0 | 8 B | |
| 13C | 95 | A | A | 0 | 8 C | |
| 14C | 95 | A | A. | 0 | 9 C | • |
| 15C | 95 | Α | A | 0 | 10C | • |
| 16C | 95 | A | A | 0 | 11C | |
| 17C | 82 | A | B | 3 | 12C | 比較例 |
| 18A | 76 | A | В | 10 | 13A | • |
| 19C | 82 | A | A | 3 | 17C | 4 |
| 20C | 73 | A | A | 13 | 18C | |
| 21B | 82 | A | A | 10 | 19B | • |
| 22C | 83 | A | A, | 3 | 12C | • |
| 23A | 75 | A | A, | 10 | 13A | • |
| 24C | 83 | A | A | 3 | 17C | |
| 25C | 7.4 | A | LA. | 12 | 18C | 4 |
| 26B | 81 | A | A | 11 | 19B | |
| 27A | 71 | C | C | 3 | 20A | / 、輸化処理 |
| 28A | 70 | 8, | С | 4 | 1 | * . * |
| 29A | 70 | ↓ c | l c | 3 | 21A | • . • |
| 30A | 69 | B | C | 4 | 1 + | * , * |

注)A'及びB'はAとB及びBとCの中間の評価。

【0280】接着特性については、偏光素子フィルムと 偏光板用保護フィルムとの接着性が全試料概して良好で あった。鹸化処理を行った偏光板27A、28A、29 A及び30Aはやや劣るものの差ほど悪くはなかった。 帯電防止性能のゴミ付着については、本発明の帯電防止 剤のインライン製膜連続塗布及び連続的塗布のものはゴミの付着がほとんどなく、わずかに、断続的塗布において見られる程度であった。比較の帯電防止剤を用いたインライン製膜連続塗布でもゴミの数が非常に多いことが わかったが、鹸化処理をおこなった断続的塗布では洗浄のためかゴミの付着が少なかった。収率については、収率は、巻き取りのロール芯へのテープのつなぎ及び巻終わりのテープ止めを何回か繰り返す断続的塗布では、テープを貼った跡がテープの厚さ分が数巻転写し、またゴ

ミの付着もあって、良品率(収率)が低下した。また、 鹸化処理する際、大幅にフィルムをカットすることによ り収率が低かった。連続的塗布方式及びインライン製膜 連続塗布の収率はよく、特に後者の収率は非常によかっ た。しかし、本発明以外の帯電防止剤を用いたものは、 インライン製膜連続塗布でも、ゴミ付着等により収率が 非常に悪かった。

[0281]

【発明の効果】液晶表示装置パネルに用いる偏光板に本発明の偏光板用保護フィルムを用いることにより、偏光板用保護フィルム又は偏光板に擦り傷やゴミの付着がほとんどなく、ロスが少なく、コストも安い偏光板を提供することが出来る。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | | | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------------|--------|-------|--------|------|--------|
| C O 9 D 133 | /14 PFY | | C09D1 | 133/14 | PFY | |
| 179 | /00 PLT | | | 179/00 | PLT | |
| G02B 1 | /10 | | G02F | 1/1335 | 510 | |
| G02F 1 | /1335 5 1 0 | | G09F | 9/00 | 303B | |
| G09F 9 | /00 303 | | | | 322A | |
| | 322 | | G02B | 1/10 | Z | |